

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__ р.

**Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Сенсори летких органічних сполук для біомедичних
застосувань»**

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-11

Мамонов Євгеній Романович

Керівник: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,

Коваль Вікторія Михайлівна

Консультант з нормоконтролю: доц.каф.МЕ, к.ф.-м.н., с.н.с.,

Свечніков Георгій Сергійович

Консультант з інформаційних питань: доц.каф.МЕ, к.т.н., доц.,

Діденко Юрій Вікторович

Рецензент:

Засвідчую, що у цій дипломній
роботі немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2025 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на дипломну роботу студенту

Мамонову Євгенію Романовичу

1. Тема роботи «Сенсори летких органічних сполук для біомедичних застосувань», керівник роботи Коваль Вікторія Михайлівна, к.т.н., доц., затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р.
№ _____
2. Термін подання студентом роботи _____
3. Вихідні дані до роботи: масив кремнієвих нанониток, модифікований структурно (ізотропне та анізотропне травлення) та хімічно (фулеренами, графеном та вуглецевими нанотрубками); сенсори подиху резистивного типу на основі модифікованого масиву кремнієвих нанониток з чутливістю до вмісту у подиху людини летких слідів різних видів їжі та напоїв; номінальний опір сенсора 0,1-10 кОм, відгук до цільового аналіту не менше 1,5-2 разів, відмінність сигналів сенсора до двох різних продуктів (селективність) не менше 10-20%.

4. Зміст роботи: 1) Огляд літературних джерел щодо різновидів газових сенсорів та актуального стану розробок сенсорів подиху на їх основі; 2) Ознайомлення з технологічним маршрутом виготовлення сенсорів подиху резистивного типу на основі модифікованого масиву кремнієвих нанониток; 3) дослідження поверхневої морфології, електричних та газочутливих характеристик модифікованого масиву кремнієвих нанониток; 4) встановлення впливу технологічних параметрів модифікації масиву кремнієвих нанониток на характеристики сенсорів хімічного складу подиху людини на їх основі
5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): технологічний маршрут виготовлення, СЕМ-знімки, темнові ВАХ, динамічні криві відгуку та таблиці робочих параметрів сенсорів.
6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видач	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів роботи	Відмітка про виконання
1	Літературний огляд	до 1 квітня 2025	
2	Виконання експериментальної частини	до 15 травня 2025	
3	Оформлення дипломної роботи	до 28 травня 2025	

Студент _____

Євгеній МАМОНОВ

Керівник _____

Вікторія КОВАЛЬ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	7
ВСТУП	8
1. АНАЛІЗ РІЗНОВИДІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ	10
1.1 Резистивні структури	10
1.2 Діодні структури	17
1.3 Транзисторні структури	24
2. СЕНСОРИ ПОДИХУ ЛЮДИНИ	29
2.1 Газовий склад подиху людини і його зв'язок з показниками здоров'я ..	29
2.2 Вимоги до параметрів сенсорів подиху.....	37
2.3 Принцип дії та характеристики розроблених сенсорів подиху.....	37
3. ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ЛОС, ЩО МІСТЯТЬСЯ У ПОДИХУ ЛЮДИНИ	49
3.1 Структура та технологія виготовлення сенсорів подиху	49
3.2 Аналіз електричних характеристик сенсорів подиху.....	53
3.3 Дослідження газочутливих характеристик сенсорів подиху.....	56
3.4 Аналіз селективності, швидкодії та стабільності сенсорів подиху	88
ВИСНОВКИ.....	92
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	93

РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 97 сторінках, вона містить 3 розділи, 57 ілюстрацій, 38 таблиць і 44 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є сенсори летких органічних сполук.

Предмет роботи – дослідження електричних та газочутливих характеристик синтезованих масивів КНН в сенсорах подиху.

Мета роботи – встановити вплив структурної та хімічної модифікації поверхні сенсорів подиху на їх статичні та динамічні характеристики.

В першому розділі представлено огляд літератури, в якому розглядаються та порівнюються сучасні газові сенсори, їх принцип роботи та характеристики.

В другому розділі розглянуто газовий склад подиху людини, та біомаркери (ЛОС), що можуть міститись у ньому та тим самим свідчити про стан здоров'я людини. Також було розглянуто принцип дії та характеристики сенсорів подиху, а також основні вимоги до їх параметрів.

В третьому розділі було досліджено та проаналізовано електричні та газочутливі характеристики синтезованих сенсорів на основі масиву КНН, з різними видами структурної та хімічної модифікації. Також було порівняно сенсори з різними модифікаціями за основними характеристиками (чутливість, селективність, стабільність, швидкодія).

Ключові слова:

Сенсор подиху, ЛОС, фулерен, графен, вуглецеві нанотрубки, модифікатори.

ABSTRACT

The thesis consists of 97 pages and includes 3 chapters, 57 illustrations, 38 tables, and 44 references.

The object of the study is volatile organic compound (VOC) sensors.

The subject of the work is the investigation of electrical and gas-sensitive characteristics of synthesized SiNW arrays in breath sensors.

The aim of the work is to determine the influence of structural and chemical modification of the breath sensor surface on their static and dynamic characteristics.

The first chapter presents a literature review that discusses and compares modern gas sensors, their operating principles, and characteristics.

The second chapter examines the composition of human breath and the biomarkers (VOCs) that may be present in it, which can indicate the state of a person's health. It also reviews the operating principles and characteristics of breath sensors, as well as the main requirements for their parameters.

The third chapter investigates and analyzes the electrical and gas-sensitive characteristics of synthesized sensors based on SiNW arrays with various types of structural and chemical modifications. Sensors with different modifications were also compared in terms of key parameters (sensitivity, selectivity, stability, response time).

Keywords:

Breath sensor, VOCs, fullerene, graphene, carbon nanotubes, modifiers.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

BAX – вольт-амперні характеристики

ЛОС – леткі органічні сполуки

МДН – метал-діелектрик-напівпровідник

CVD – хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition)

DMS – диметилсульфід

LOD – межа виявлення

MOCVD – метал-органічне хімічне осадження з газової фази (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)

PMMA – поліметилметакрилат (polymethylmethacrylate)

ppb – частин на мільярд

ppm – частин на мільйон

PVD – фізичне осадження з газової фази (Physical Vapor Deposition)

QCM – кварцові мікроваги

S – відгук сенсора

SAW – поверхневі акустичні хвилі

ΔV – зміщення напруги

ВСТУП

Раннє виявлення захворювань є надзвичайно важливим для своєчасної діагностики та ефективного лікування пацієнтів. Останнім часом зростає інтерес до неінвазивного виявлення біомаркерів завдяки можливості масового скринінгу та простоті збору зразків порівняно з інвазивними методами, такими як забір крові. До неінвазивних методів скринінгу відносяться аналіз біомаркерів у біологічних рідинах, зокрема в сечі, слині, слюзах, поті та подиху людини. Аналіз подиху має суттєві переваги, оскільки дозволяє здійснювати вимірювання в режимі реального часу та безпосередньо у місці догляду за пацієнтом, адже збір зразків ЛОС, що містяться у диханні є простим і не потребує спеціальних.

Під час подиху у повітря викидаються тисячі молекул. Склад подиху людини зазвичай представлений сумішшю неорганічних газів (наприклад, NO, CO₂ і CO), летких органічних сполук (ЛОС), таких як ізопрен, етан, пентан і ацетон, а також інших, переважно нелетких речовин (ізопростани, пероксинітрит, цитокіни та азот).

Оскільки ці молекули можуть мати як ендогенне, так і екзогенне походження, їх детальний аналіз може надати унікальну інформацію про фізіологічні процеси, що відбувалися в організмі, а також про процеси засвоєння чи поглинання речовин. Якщо ці дані буде правильно зібрано та проаналізовано, можна буде отримати інформацію про поточний стан здоров'я та навіть мати прогнози щодо можливих майбутніх змін.

Саме завдяки сучасній технології напівпровідникових газових сенсорів можлива реалізація неінвазивної та швидкої діагностики хвороб людини. Незважаючи на досягнення в мініатюризації, розробці нових матеріалів, таких як графен, наночастинки і 2D-матеріали, а також використання штучного інтелекту для обробки даних, ця галузь стикається з низкою невирішених проблем. Однією з основних є низька селективність, оскільки багато сенсорів

реагують на широкий спектр газів, що ускладнює точну ідентифікацію конкретної речовини. Висока робоча температура залишається ще однією проблемою, адже більшість напівпровідникових сенсорів потребують підігріву до 200-400°C, що значно збільшує енергоспоживання. Також важливим викликом є тривалий час відгуку та відновлення, оскільки хемосорбція газів на поверхні матеріалу може бути повільною, що знижує швидкість роботи сенсорів. Крім того, багато пристроїв страждають від деградації та нестабільності у часі через забруднення, старіння матеріалу або вплив вологості, а зовнішні фактори, такі як зміни температури, вологості та тиску, можуть спотворювати результати вимірювань.

Мета роботи – встановити вплив структурної та хімічної модифікації поверхні сенсорів подиху на їх статичні та динамічні характеристики. Для досягнення даної мети потрібно було вирішити наступні завдання:

- 1) здійснити огляд літературних джерел щодо актуального стану розробок сенсорів подиху;
- 2) ознайомитись з технологічним маршрутом виготовлення сенсорів подиху резистивного типу на основі модифікованого масиву кремнієвих нанониток;
- 3) дослідити поверхневу морфологію, електричні та газочутливі характеристики сенсорів подиху з модифікованою поверхнею;
- 4) встановити вплив технологічних параметрів модифікації масиву кремнієвих нанониток на характеристики сенсорів подиху людини на їх основі.

1. АНАЛІЗ РІЗНОВИДІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

1.1 Резистивні структури

Газові сенсори – це пристрої, що виявляють наявність різних газів у певному середовищі. Вони використовуються для визначення концентрації та моніторингу наявності активних донорних та акцепторних газів [1].

Серед різних типів сенсорів резистивні сенсори зазнали найбільшого вивчення та довели свою ефективність на практиці. Такі сенсори часто називають «газовими сенсорами на основі оксидних напівпровідників» [2].

Серед багатьох металоксидів значними газочутливими властивостями володіють оксиди n-типу (наприклад, SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , ZnO і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та p-типу (CuO і Co_3O_4). Однак через проблеми зі стабільністю на практиці найбільш широко використовуються саме SnO_2 , In_2O_3 та WO_3 [2].

Резистивний сенсор, чутливий до поверхневих явищ, працює за дуже простим принципом: при взаємодії цільового аналіту з чутливим елементом за підвищеної температури його опір або зменшується, або збільшується залежно від типу газу (донорний або акцепторний) та типу провідності сенсора. Коли на поверхні напівпровідника з n-типом провідності (наприклад, ZnO) відбувається поглинання акцепторного газу, такого як O_2 , електрони зв'язуються з молекулами газу, що призводить до зростання електричного опору чутливого шару. У випадку адсорбції донорного газу, наприклад H_2 , навпаки, вивільнення електронів сприяє зменшенню опору матеріалу [2, 3].

Розглянемо принцип дії резистивних сенсорів на більш конкретному прикладі – оксиду олова (SnO_2). Оксид олова (SnO_2) є найбільш вивченим напівпровідником на основі металоксидів для газових сенсорів. Він широко застосовується у практичних комерційних газових сенсорах. Оксид олова є напівпровідником із широкою забороненою зоною (3,6 eV) та характеризується морфологічною і хімічною стабільністю. В напівпровідниках n-типу, таких як

SnO_2 , основними носіями заряду є електрони. Взаємодія з донорними газами призводить до підвищення провідності, тоді як акцепторні гази зменшують концентрацію носіїв заряду в чутливому шарі, що викликає зниження провідності. Поверхневі стани SnO_2 можуть виступати як донорами, так і акцепторами електронів. Вони викликають перерозподіл зарядів у внутрішніх шарах напівпровідника, формуючи поблизу поверхні шар просторового заряду. Сенсор постійно контактує з атмосферним повітрям, яке містить приблизно 21% кисню (O_2). Кисень є акцепторним газом і у реальних умовах активно хемосорбується на чутливій поверхні [4].

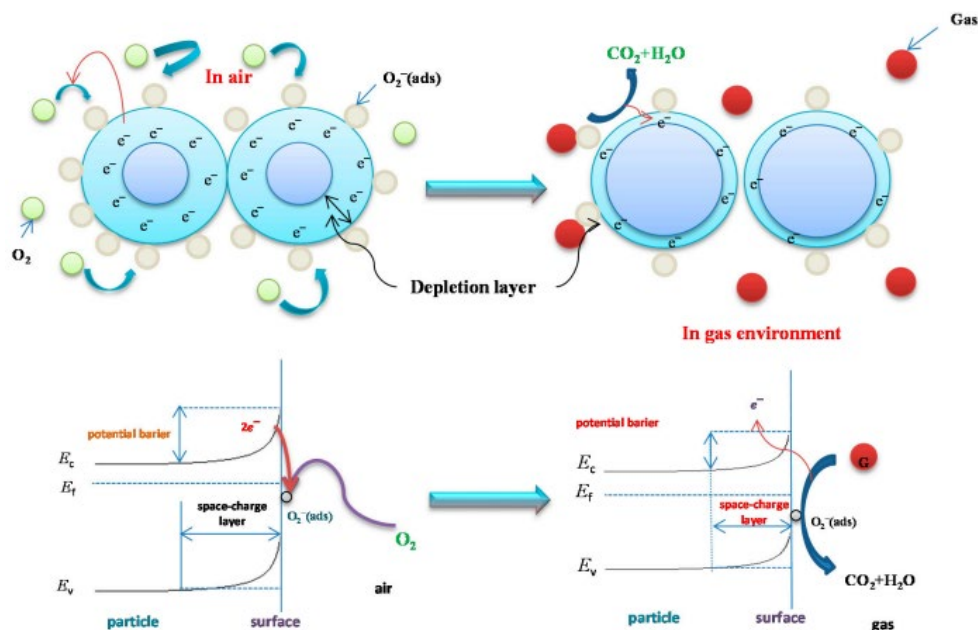


Рисунок 1.1 – Схематична діаграма механізму хемосорбції донорних газів на поверхні напівпровідника n-типу [4]

Як видно з рис.1.1, коли кисень хемосорбується на поверхні напівпровідника, він захоплює електрони, що спричиняє локальне накопичення заряду. Це веде до збіднення електронами приповерхневого шару, внаслідок чого відбувається значне зниження загальної провідності матеріалу, де основний внесок забезпечує саме поверхнева складова. Якщо ж сорбується інший газ, здатний вступити у каталітичну реакцію з хемосорбованим киснем або витіснити його, то електропровідність цього шару підвищується. Динаміка цих змін, а також можливість повернення до початкового стану, визначаються

температурою, яка зазвичай знаходиться в діапазоні кількох сотень градусів [5]. Основними параметрами, що визначають роботу сенсора, є його чутливість, швидкодія (час відгуку та відновлення після впливу аналіту), мінімальний рівень сигналу, на який він реагує, стабільність, селективність, оптимальний температурний режим. Основними характеристиками є залежність вихідного сигналу від вхідного сигналу (ВАХ), динамічна крива відгуку (залежність зміни опору від часу) та статична крива відгуку (залежність зміни опору від концентрації газу) [1].

Зміна опору при контакті з газовим середовищем проілюстрована на рис. 1.2. При переході до середовища, що містить донорний газ, опір сенсора зменшується з початкового значення до контакту з аналітом (R_a) до значення після контакту з аналітом (R_g), а при поверненні у початкове середовище опір знову набуває значення R_a [2].

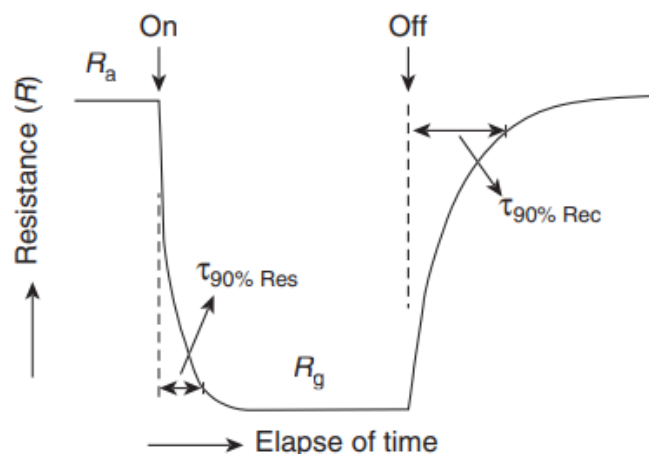


Рисунок 1.2 – Динамічна крива відгуку [2]

Чутливість сенсора до газу визначається як відношення R_a до R_g . Швидкість відгуку або відновлення виражається через час (t), необхідний для досягнення 90% від повної зміни опору [2].

У випадку акцепторних газів, таких як NO_2 , які збільшують опір сенсора, чутливість до газу визначається як відношення R_g до R_a [2].

Залежність опору (R_g) від парціального тиску цільового газу (P_g) емпірично описується лінійною залежністю у логарифмічному масштабі, а саме:

$$R_g = cP_g^\alpha, \quad (1.1)$$

де:

c – константа пропорційності,

α – показник степеня, який визначає чутливість сенсора до певного газу.

На рис.1.3 зображено лінійну залежність опору (R_g) від парціального тиску газу (P_g) у логарифмічному масштабі [2].

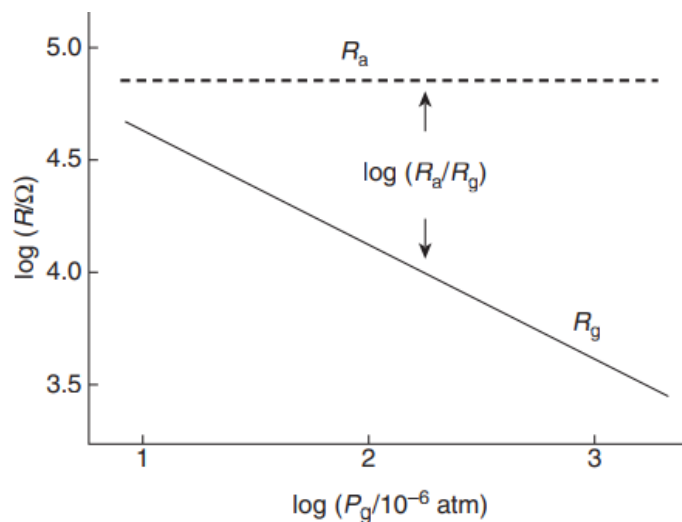


Рисунок 1.3– Статична крива відгуку сенсора [2]

Селективність – це властивість сенсора реагувати виключно на наявність конкретного газу, що підлягає аналізу, при цьому ігноруючи інші гази в суміші. Часто саме цей параметр є ключовим критерієм, що визначає споживчу якість сенсора [1].

Існує кілька методів підвищення селективності резистивних газових сенсорів, зокрема легування газочутливої плівки, застосування каталітичних покриттів, а також вибір оптимального температурного діапазону роботи сенсора [3].

Введення певних легуючих домішок суттєво покращує газочутливі властивості плівки. Наприклад, чутливість плівок ZnO до парів етанолу становить 40, тоді як у легованих варіантах вона значно зростає: ZnO:Al – до

160, ZnO:Sn – до 190. Загалом, для підвищення селективності та чутливості плівок ZnO і SnO₂ часто використовують елементи III групи, таких як Al, In, Ga [2]. Легування інших матеріалів також має свої особливості: для плівок In₂O₃ застосовують Fe, для WO₃ – Au, а для TiO₂ – Y, Ce, Sr, Tb. Окрім легування, поширеною практикою є нанесення каталітичного покриття, зокрема з використанням Pd, Pt або Ca [3].

Резистивні сенсори конструктивно складаються з газочутливого шару, нанесеного на підкладку, нагрівального елемента у вигляді резистивної плівки, розташованої на протилежному боці підкладки, а також електродів (рис. 1.3). Нагрівач відіграє важливу роль, оскільки температурні умови впливають на процеси хемосорбції газів на поверхні напівпровідника, зокрема на активовану адсорбцію та десорбцію. Газ краще взаємодіє з пористою поверхнею, тому це є важливою умовою для ефективного сенсорного матеріалу. Для досягнення вищої реакційної здатності газочутливий матеріал повинен мати велику питому поверхню, що залежить від розміру зерен матеріалу [3, 4].

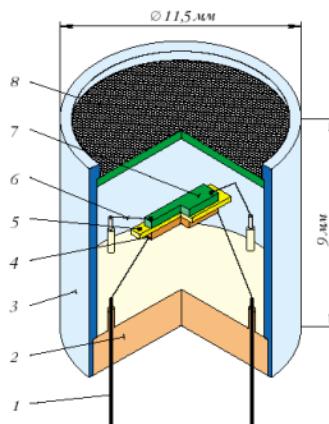


Рисунок 1.3 – Структура резистивного газового сенсора: 1 – електронні виводи, 2 – панель зі скла, 3 – металевий корпус, 4 – нагрівальний елемент, 5 – підкладка, 6 – проволока, 7 – сенсорний елемент, 8 – противибухова металева сітка [3]

Сенсори поділяють на об'ємні, тонкоплівкові та товстоплівкові сенсори, вони відрізняються за структурою та технологією виготовлення [1].

Об'ємні сенсори зазвичай виготовляють методом пресування у формі таблеток або намистинок. Їхній основний недолік – поступова деградація через

нездатність відокремити нагрівач від чутливого матеріалу. Це призводить до змін у структурі поблизу нагрівача, що викликає нестабільність електричного опору та робить сенсори непридатними для аналітичних приладів [1].

Тонкоплівкові сенсори виготовляють шляхом нанесення плівок нанометрової товщини на сенсорні підкладки. Основні методи включають хімічне (CVD – chemical vapour deposition) і фізичне (PVD— physical vapour deposition) осадження з газової фази, плазмове та магнетронне розпилення, а також "спін-коутинг" із подальшою термічною або хімічною обробкою.

Попри зростаючу популярність тонкоплівкових сенсорів, їхнє використання обмежене необхідністю дорогого обладнання. Більш поширеними залишаються товстоплівкові сенсори, оскільки вони мають нижчу швидкість деградації [1].

Товстоплівкові сенсори характеризуються тим, що їхній нагрівальний елемент відокремлений від газочутливого шару. За технологією виготовлення такі сенсори поділяються на трубчасті та планарні. У трубчастих сенсорах нагрівальний елемент розміщують усередині трубки, виготовленої з термостійкого оксиду алюмінію (Al_2O_3), що забезпечує необхідну температуру для функціонування газочутливого шару. Останній наносять на зовнішню поверхню трубки, використовуючи, наприклад, оксиди металів. Також на поверхню наносять контактні виводи [1].

Серед різновидів таких сенсорів найбільшого поширення набули планарні товстоплівкові сенсори завдяки простішому виробництву. Це зумовлено тим, що товстий чутливий шар є технологічно легшим у нанесенні та забезпечує вищу механічну та хімічну стабільність у порівнянні з тонкоплівковими сенсорами. Водночас, тонкоплівкові сенсори, хоч і мають вищу чутливість та швидший відгук, є складнішими у виробництві та менш стабільними. Їх виготовлення включає нанесення контактних виводів та нагрівального шару безпосередньо на підкладку, після чого формується газочутливий шар методом послідовного напилення різних паст і матеріалів. Для цих цілей застосовують пасту, що містить ультрадисперсні частинки

оксидів та металів у зв'язувальному середовищі на основі органічних речовин [1]. В табл. 1.1 наведено порівняння параметрів резистивних сенсорів на основі різних матеріалів.

Таблиця 1.1 – Порівняння параметрів резистивних газових сенсорів

Матеріал сенсора	Відгук	Поріг виявлення	Час відгуку, с	Час відновлення, с	Робоча температура, °C	Джерело
SnO ₂ (n-тип)	$\sim 121 \left(\frac{R_a}{R_g} \right)$ на 20 ppm H ₂ S	Виявлення H ₂ S до ~ 4 ppm	2–7	267–281	300	[6]
ZnO (n-тип)	$\sim 95 \left(\frac{\Delta R}{R_a} \right)$ на 20 ppm NO ₂	Виявлення NO ₂ до ~ 0.5 ppm	24	12	225	[6]
WO ₃ (n-тип)	$\sim 81 \left(\frac{R_a}{R_g} \right)$ на 20 ppm C ₄ H ₈ O ₂	Виявлення C ₄ H ₈ O ₂ до ~ 1 ppm	4	9	250–350	[6]
In ₂ O ₃ (n-тип)	$\sim 104 \left(\frac{R_a}{R_g} \right)$ на 5 ppm CO	Виявлення CO до ~ 0.2 ppm	130	50	кімнатна	[7]
CuO (p-тип)	$\sim 4 \left(\frac{R_g}{R_a} \right)$ на 500 ppm CH ₂ O	Виявлення CH ₂ O до ~ 5 ppm	2–4	3–7	200	[6]
NiO (p-тип)	$\sim 56.7 \left(\frac{R_a}{R_g} \right)$ на 40 ppm C ₃ H ₆ O	Виявлення C ₃ H ₆ O до ~ 0.015 ppm	480	15	225	[7]

На основі табл. 1.1 можна зробити висновок, що середній відгук резистивних сенсорів складає приблизно два порядки, що є досить високим значенням, середній поріг виявлення цільового аналіту становить від декількох десятків ppb до декількох ppm, що є досить низьким порогом виявлення. Типовий час відгуку сенсорів становить від кількох секунд до кількох хвилин.

Головним недоліком металооксидних газових сенсорів є їх високі робочі температури ($200^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$).

1.2 Діодні структури

Коли метал контактує з напівпровідником, між ними може утворюватися бар'єр Шотткі, який має випрямляючі властивості. Випрямляючі властивості виникають у результаті різниці робіт виходу, наприклад для напівпровідника р-типу робота виходу металу A_m повинна бути меншою за роботу виходу напівпровідника A_p [8]. Це явище використовується в діодах Шотткі – спеціальних напівпровідникових пристроях. Вчені спробували застосувати цей принцип у газових сенсорах, створюючи діоди на основі різних металів (Pt, Pd, Ag) та оксидних напівпровідників (TiO_2 , ZnO) [2].

Робота сенсорів на основі бар'єру Шотткі працює за наступним принципом. При адсорбції молекул газу відбувається зміна висоти потенційного бар'єру, що спричиняє зсув вольт-амперних характеристик уздовж осі напруг (рис. 1.4) [2].

У діодах Шотткі зміна висоти потенційного бар'єру під впливом газового середовища зумовлена зміною роботи виходу металевого контакту. Зміна роботи виходу матеріалу затвору під впливом аналіту найчастіше пояснюється формуванням дипольного шару на межі металу та напівпровідника. На поверхні затвору відбувається каталітична адсорбція газових молекул, які згодом дисоціюють. Через високу дифузійну здатність певного газу в металі, його атоми адсорбуються не лише на зовнішній поверхні, а й проникають до межі металу з напівпровідником. На цій межі атоми зазнають поляризації та, поступово накопичуючись у процесі досягнення рівноваги з газовмісним середовищем, створюють подвійний електричний шар. Саме цей процес спричиняє зміну роботи виходу металу. Внаслідок чого відбувається зміна

висоти бар'єру Шотткі, що безпосередньо впливає на провідність діода, дозволяючи використовувати його як чутливий елемент у газових сенсорах [2].

Для визначення параметрів газових сенсорів на основі діода Шотткі використовують вольт-амперні характеристики (ВАХ).

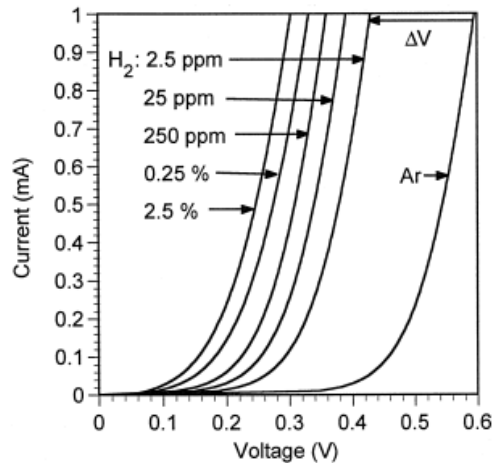


Рисунок 1.4 — Вольт-амперні характеристики Pt/n-GaN діода при прямому змщенні при 200°C у звичайному середовищі та в середовищі, що містить водень (H_2) у концентраціях від 2.5 ppm до 2.5% [9]

Як приклад розглянемо принцип роботи діода Шотткі Pt/n-GaN. На рис. 1.4 показані вольт-амперні характеристики діода, виміряні при 200°C до дії водню та після його дії у різних концентраціях, від 2.5 ppm до 2.5%. При прямому змщенні напруга діода при струмі 1 мА змінюється від 0.596 В до 0.430 В при 2.5 ppm водню і до 0.304 В при 2.5% водню. Це змщення прямої напруги (ΔV) використовується для оцінки відгуку діодів на водень, а також їх відновлення [9]. З рис. 1.4 видно, що відгук діода (струм) є нелінійним у діапазоні концентрацій водню від 2.5 ppm до 2.5%. Натомість, змщення напруги ΔV приблизно однакове для кожного порядку концентрації водню. Тому розглядають два режими роботи таких сенсорів: за постійної напруги чи за постійного струму. Відповідно в кожному режимі будують свою криву відгуку (рис.1.5, рис.1.6).

Переваги відгуку у режимі постійної напруги:

1.Зручно для сенсорів, що працюють у режимі фіксованої напруги (найпоширеніший режим).

2.Струм експоненційно залежить від висоти бар'єру, тому навіть малі зміни концентрації дають значні зміни I .

3.Висока чутливість до змін хімічного складу газового середовища.

Серед недоліків можна виділити те, що струм може змінюватися нелінійно при високих концентраціях газу, також необхідно стабілізувати напругу для коректних вимірювань.

Переваги відгуку у режимі постійного струму:

1.Використовується в режимах, коли важливо контролювати потенціал переходу.

2.Менш залежний від експоненційної природи струму, що може забезпечити стабільніші вимірювання.

3.Зручний для сенсорів із малим споживанням струму.

Серед недоліків: менша зміна напруги порівняно зі зміною струму, що може ускладнити вимірювання, також вимагає стабільного струму, що може потребувати додаткових схем стабілізації.

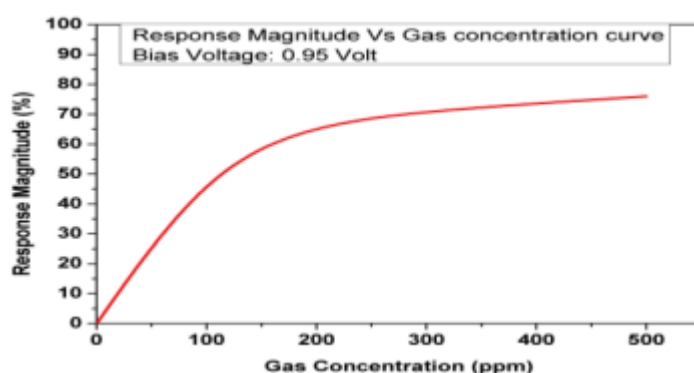


Рисунок 1.5 – Статична крива відгуку AlGaIn/GaN діода Шотткі при напрузі 0.95 В [10]

На рис. 1.5 представлена динамічна крива відгуку сенсора, яка демонструє залежність зміни струму у відсотках від концентрації газу (ppm) при фіксованому зміщенні 0,95 В. Помітно, що величина відгуку поступово збільшується зі зростанням концентрації газу. Однак після досягнення певної концентрації відгук сенсора насичується, тобто при подальшому підвищенні концентрації газу його відгук майже не змінюється з подачею аналіту [10].

На рис. 1.6 зображено статичну криву відгуку сенсорів Pt/GaN різної товщини, яка демонструє залежність зміни напруги від концентрації газу у відсотках при постійному струмі 2 мА.

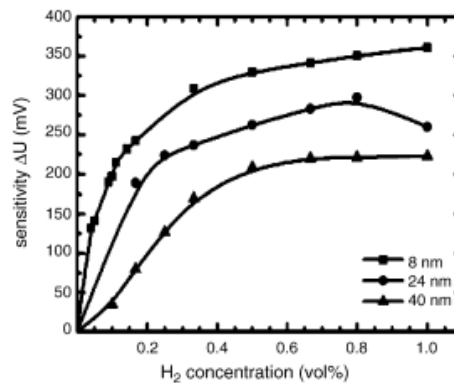


Рисунок 1.6 – Статична крива відгуку сенсора Pt/GaN при різних товщині чутливого шару, за постійного струму 2 мА [11]

Основним параметром газових сенсорів на основі діодних структур, як і у випадку з резистивними сенсорами є його відгук. Відгук сенсорів на основі діодів Шотткі зазвичай визначається через зміну їхніх електричних характеристик у присутності газу (аналіту). Газові діодні сенсори демонструють високу чутливість до малих концентрацій газів завдяки експоненційній залежності струму від параметрів переходу. При постійній напрузі відгук розраховується за наступною формулою:

$$S = \frac{(I_g - I_a)}{I_a} \cdot 100\%, \quad (1.2)$$

де I_g визначає струм при дії цільового газу, а I_a при відсутності газу відповідно [10].

Якщо прикладається постійний струм, цю формулу можна записати наступним чином:

$$S = \frac{(V_g - V_a)}{V_a} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

де V_g визначає напругу при дії цільового газу а V_a при відсутності газу [10].

Діодні сенсори, як правило, забезпечують швидкий відгук та відновлення, оскільки зміни у приконтактних зарядах відбуваються миттєво

при адсорбції/десорбції газу. Для прикладу розглянемо рис. 1.7, на кривій відгуку діода Шотткі на основі ZnO показано стабільний повторюваний перехід між середовищами H_2 та за його відсутності з часом реакції в межах секунд [12].

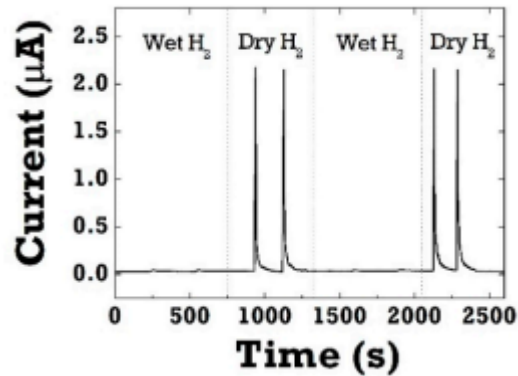


Рисунок 1.7 – Динамічна крива відгуку та відновлення діода Шотткі на основі ZnO у сухому та вологому середовищі [12]

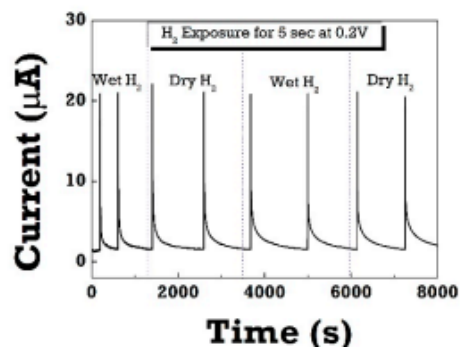


Рисунок 1.8 — Динамічна крива відгуку та відновлення діода Шотткі на основі ZnO у сухому та вологому середовищі після нанесення шару поліметилметакрилату [12]

Також рис. 1.7 показує циклічний відгук та відновлення діода Шотткі Pt/ZnO під час адсорбції 4% H_2 у сухих та вологих умовах довкілля. Видно різке зниження прямих струмів у вологих умовах H_2 , виміряних при 0,2 В за кімнатної температури. Крива демонструє незначний відгук струму на водень у діапазоні лише кількох нА. Це свідчить про можливу конкуренцію та сильну взаємодію між водяною парою і H_2 за адсорбційні центри. Молекули води значно впливають на більшість цільових газів, що спричиняє проблеми селективності газових сенсорів у вологому повітрі. Цю проблему можна вирішити шляхом нанесення на чутливий елемент поліметилметакрилату (PMMA) (рис. 1.8) [12].

Що стосується робочої температури, сенсори на основі діодних структур здатні працювати при відносно низьких температурах у порівнянні з традиційними оксидними резистивними сенсорами, частіше всього для їх активації достатньо кімнатної температури. Водночас, використання широкозонних напівпровідників (наприклад, SiC, GaN) дозволяє сенсорам витримувати і дуже високі температури, що є важливим для контролю вихлопних газів двигунів або процесів згоряння [13].

Вибірковість таких сенсорів можна підвищити конструктивно: підбір металу каталізатора або введення специфічного оксидного шару дозволяє налаштувати чутливість до певного газу.

В якості газочутливої структури на основі бар'єру Шотткі використовують TiO_2 , ZnO , CdS , GaP , GaAs , InP , GaN , SiC у поєднанні з металами (Pt , Pd , Ag) [2, 3].

Конструктивно газовий сенсор на основі діода Шотткі складається з напівпровідникового та металевого шарів (рис. 1.9).

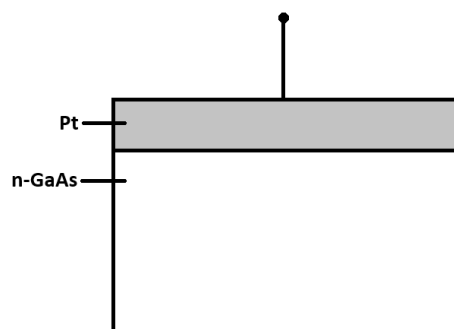


Рисунок 1.9 – Структура сенсора на основі діода Шотткі

Виготовлення газових сенсорів на основі діодів Шотткі включає кілька ключових етапів. Спочатку вибирається напівпровідниковий матеріал, наприклад, n-Si , GaN або ZnO . Напівпровідниковий матеріал визначає робочі параметри сенсора, такі як чутливість, робоча температура та селективність. Далі технологічний процес включає нарощення епітаксійного шару на підкладку, наприклад для GaN -діодів Шотткі використовують метод метал-органічного хімічного осадження з газової фази (MOCVD), що дозволяє виростити шар GaN товщиною три мікрони на сапфіровій підкладці. Для

підготовки підкладки кремній обробляють у розчині HF (фтористоводневої кислоти) для створення термінованої Si-H_y поверхні, що видаляє оксидну плівку та забезпечує високу якість контакту з металом, а для GaN використовують травлення у буферному оксидному травнику (BOE (7:1)) для очищення поверхні перед нанесенням металевого контакту [9,11].

Металізація здійснюється термічним випаровуванням або магнетронним розпиленням. Для формування бар'єру Шотткі використовують тонкий шар золота або платини (наприклад, 10 нм для Au/n-Si або 8–40 нм для Pt/GaN). Контактні точки наносяться через металеву маску, а тильний омнічний контакт створюється з Ti/Al або Au/Sb, з подальшим відпалом у середовищі азоту при температурах до 800°C для поліпшення адгезії та зниження контактного опору [2, 11, 12].

Готовий сенсор може додатково покриватися пасиваційним шаром, таким як Si₃N₄ або поліметилметакрилат (PMMA), для стабілізації характеристик і захисту від впливу вологи, особливо в ZnO-структурах [12].

Таблиця 1.2— Порівняння діодних газових сенсорів

Структура сенсора	Цільовий газ	Робоча температура (°C)	Діапазон чутливості	Час відгуку (с)	Джерело
Au/n-Si	NO _x	25	10 ppb – 10 ppm	134	[14]
Pt/GaN	H ₂	25	2.5 ppm	9	[11]
Pt/ZnO	H ₂	25	50–100 ppm	5-10	[10]

В табл. 1.2 наведено порівняння параметрів газових сенсорів на основі діодів Шотткі різних матеріалів. Як видно з табл. 1.2, такі сенсори мають поріг виявлення від 10 ppb до 100 ppm. Одними з їх основних переваг є низький час відгуку та низькі робочі температури.

1.3 Транзисторні структури

Типова структура газових сенсорів, в основі яких лежить транзистор на основі структури метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) (Metal–insulator–Semiconductor Field-Effect Transistor (MISFET)), показана на рис. 1.10.

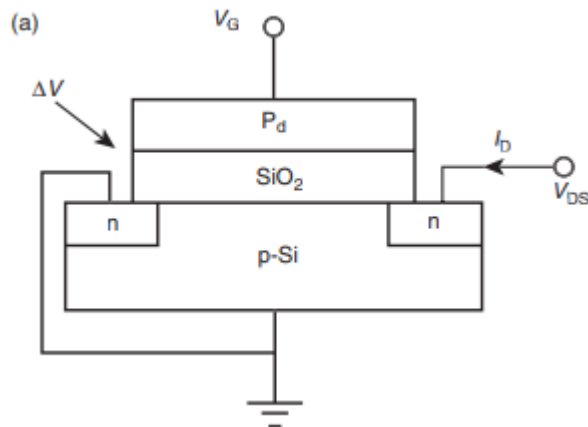


Рисунок 1.10 – Структура сенсора на основі МДН транзистора [2]

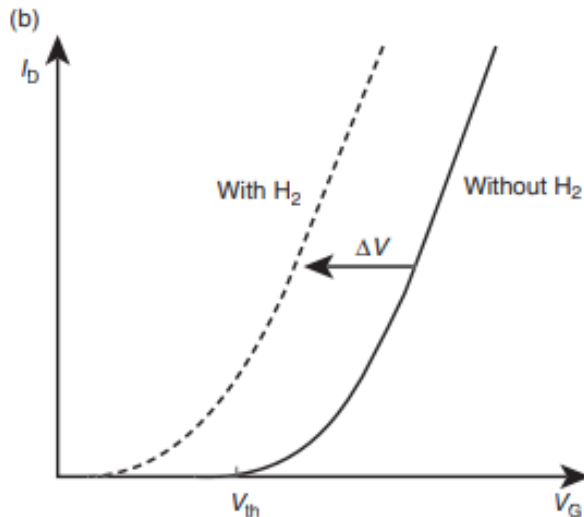


Рисунок 1.11 – ВАХ сенсора на основі МДН транзистора до адсорбції водню та після [2]

Як добре відомо, МДН транзистори, мають металевий затвор, який є компонентом для керування струмом стоку за допомогою прикладеної напруги на нього. За чітко контрольованих умов струм стоку починає текти, коли напруга на затворі (U_z) перевищує порогову напругу ($U_{пор}$), і при подальшому збільшенні він зростає пропорційно до $(U_z - U_{пор})^2$, як показано на рис. 1.11. Сенсорні властивості з'являються тоді, коли до металевого затвору додається відповідний сторонній матеріал. Якщо нова гетероструктура затвору змінює

своє електричне поле залежно від навколишнього газового середовища, тоді струм стоку при фіксованій напрузі на затворі буде змінюватися відповідно. Інший підхід полягає у відстеженні зміщення порогової напруги, яке вважається реакцією на газ [2].

Першим запропонованим газовим сенсором на базі МДН транзистора був транзистор із паладієвим затвором (Pd-gate FET); на затвор у якості чутливого шару було нанесено шар паладію. Він реагував на водень та аміак у повітрі при температурі 140°C. Принцип роботи аналогічний з принципом роботи газових сенсорів на основі діодів Шотткі. Під час хемосорбції газу на затворі, газ дисоціює на атоми та дифундує на межу поділу метал-діелектрик (рис.1.12). На межі поділу металу й діелектрика атоми піддаються поляризації та поступово накопичуються під час досягнення рівноваги з газовим середовищем. У результаті цього утворюється подвійний електричний шар, що змінює величину роботи виходу електронів із металу [2, 3].

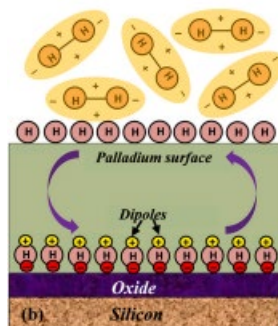


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення зміни роботи виходу з металу затвору під дією адсорбованого газу [15]

Основним параметром сенсорів на основі МДН транзисторів, як і у випадку з діодами Шотткі є відгук S , який розраховується за формулою (1.2) у режимі постійної напруги, також можна розрахувати відгук як різницю між пороговою напругою при впливі цільового аналіту та пороговою напругою без впливу цільового аналіту при режимі постійного струму:

$$S = U_g - U_a, \quad (1.4)$$

де U_g це порогова напруга при впливі аналіту, а U_a без впливу.

Основними характеристиками для сенсорів на основі МДН транзисторів так само залишаються динамічна та статична криві відгуку. Як видно на рис. 1.13, статична крива являє собою залежність струму стоку від концентрації водню (100 ppm – 4000 ppm), помітно, що струм стоку збільшується зі зростанням концентрації водню [15].

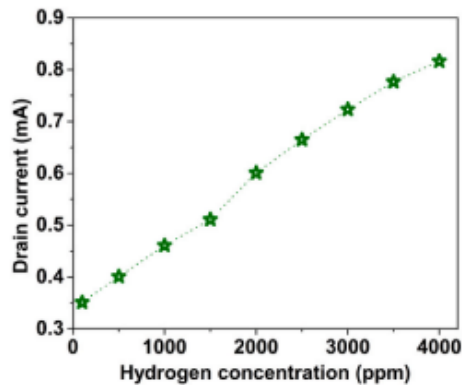


Рисунок 1.13 – Статична крива відгуку сенсора на базі паладієвого канавко-подібного затвора [15]

При підвищених концентраціях струм стоку швидко змінюється і є прямо пропорційним концентрації водню. Динамічну криву відгуку газового сенсора на основі канавко-подібного затвора МДН при концентрації 4000 ppm за прикладеної напруги 1.6 В і струмі стоку 0.2 В представлено на рис. 1.14. Коли водень поглинається, струм стоку зростає, а через деякий час насичується та зменшується через динамічну рівновагу між поглинанням і десорбцією водню. Під час адсорбції максимальний струм стоку становить 0.816 мА, що видно на рис. 1.14 [15].

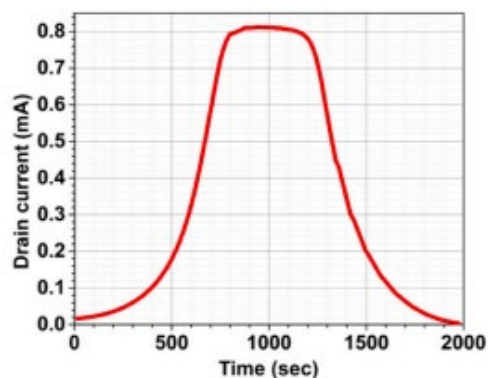


Рисунок 1.14 – Динамічна крива відгуку сенсора на базі паладієвого канавко-подібного затвора [15]

У якості каталітичного електрода в газових сенсорах можуть використовуватися такі метали, як паладій, платина, іридій, рутеній, родій, лантан і нікель. Вибір металу для затвору залежить від того, на яке саме газове середовище має реагувати сенсорний елемент. Найбільш ефективним для детекції водню є паладій завдяки здатності активно поглинати молекули водню. Для виявлення аміаку оптимальними виявилися покриття із платини, іридію або лантану. У випадку виявлення чадного газу (CO) зазвичай використовують затвори на основі нікелю або платини [3].

Технологічний процес виробництва сенсорів на основі МДН структур, включає у себе: стандартне очищення та підготовку поверхні кремнієвої підкладки; проведення дифузії для створення активних областей; термічного вирощування шару SiO₂; легування методом йонної імплантації; травлення за допомогою електронно-променевої літографії та реактивне іонне травлення (для створення канавки під затвор); осадження металу каталізатора на затвор [15, 16]. Схему повного технологічного процесу можна побачити на рис. 1.15 на прикладі МДН транзисторного сенсора на базі паладієвого канавко-подібного затвора.

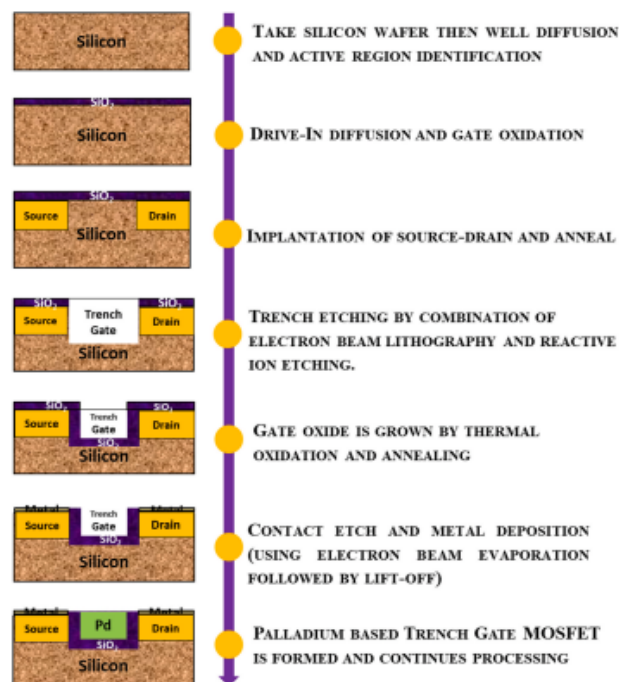


Рисунок 1.15 — Схема технологічного процесу виготовлення сенсору на базі МДН транзистора з паладієвим канавко-подібним затвором [15]

Таблиця 1.3 – Параметри газових сенсорів на основі МДН транзисторів

Тип сенсора	МДН з паладієвим канавковим затвором	МДН із ZnInTO	МДН з платиновим затвором
Цільовий газ	H ₂	NO ₂	H ₂
Відгук	0.28 В на 10 ⁻¹⁴ мм. рт. ст.	160% (Вища при більшому вмісті Zn)	збільшення у 7,5 разів при збільшенні концентрації від 500 до 5000 ppm.
Оптимальна робоча температура	150 °С	150–210 °С	150 °С
Час відгуку	800 с	80–100 с	18 с
Час відновлення	800 с	100–120 с	19 с
Селективність	Висока (H ₂)	Хороша селективність (NO ₂)	Висока селективність до H ₂ в присутності CO, NH ₃
Джерело	[15]	[16]	[17]

Як видно з таблиці 1.3, оптимальна робоча температура сенсорів на основі МДН структур починається з 150 °С, основним недоліком цього сенсора є неможливість реєструвати вуглеводні, необхідна температура адсорбції яких сягає понад 300 °С, при якій кремнієві прилади виходять з ладу [3]. Також помітно, що сенсори на основі МДН транзисторів мають досить високу чутливість та селективність.

2. СЕНСОРИ ПОДИХУ ЛЮДИНИ

2.1 Газовий склад подиху людини і його зв'язок з показниками здоров'я

Видихуване людиною повітря складається переважно з азоту (~78%), кисню (~16%) та вуглекислого газу (~5%), а також насичене водяною парою та містить близько 1% аргону й інших газів [18].

Окрім цих основних компонентів, у подиху присутні сотні летких органічних сполук у дуже малих концентраціях – переважно в діапазоні частин на мільярд (ppb) за об'ємом. Ці сполуки утворюються в організмі як продукти обміну речовин або життєдіяльності мікрофлори, проникають у кров та виділяються через легені. Тому газовий склад подиху відображає фізіологічний стан людини: зміни в концентрації певних ЛОС можуть служити біомаркерами патологічних процесів. На газовий склад подиху впливають як ендогенні фактори (метаболізм, стан внутрішніх органів, мікробіота), так і екзогенні (забруднення повітря, харчування, медикаменти), що необхідно враховувати при інтерпретації результатів аналізу [19]. До екзогенних факторів, що здатні змінювати склад летких органічних сполук у повітрі, яке видихає людина, належить вживання певних продуктів харчування, напоїв та використання побутових засобів. Наприклад, після вживання часнику або цибулі у повітрі, що видихається, підвищується вміст сірковмісних сполук, таких як сірководень, алілметилсульфід та діалілдисульфід, що можуть бути виявлені навіть за тривалий час після споживання. Вживання кави супроводжується появою в подиху сірковмісного тіолу — характерного маркера цього напою. Куріння залишає в диханні широкий спектр токсичних летких сполук — нікотин, бензол, толуен, формальдегід, ацетальдегід і сірководень. Навіть ароматизатори ротової порожнини (жувальна гумка, зубна паста, аерозолі) здатні модифікувати ЛОС у подиху, що варто враховувати при оцінюванні результатів аналізу. Таким чином, екзогенні фактори можуть суттєво впливати на результати неінвазивної діагностики, заснованої на аналізі

складу видихуваного повітря, і повинні бути враховані як можливі джерела артефактів.

Леткі органічні сполуки – це органічні речовини з низькою температурою кипіння (≤ 250 °C при 101,3 кПа), які при кімнатній температурі перебувають у газоподібному стані. До складу ЛОС входять різноманітні класи сполук: вуглеводні, спирти, кетони, альдегіди, ефіри, аміни, сірковмісні сполуки тощо. У здорової людини в подиху вже ідентифіковано понад кілька сотень таких сполук у слідових кількостях. Типові фонові концентрації ЛОС дуже низькі: наприклад, ацетон, ізопрен, етан, метан та інші ендogenousні продукти обміну речовин присутні на рівні ppm (частин на мільйон) або ppb. Попри малі концентрації, сучасні аналітичні методи (газова хроматографія-мас-спектрометрія, PTR-MS, SIFT-MS тощо) дозволяють точно вимірювати профіль ЛОС у подиху. Це відкриває можливість неінвазивної діагностики: визначення “леткого відбитку” організму, який змінюється при різних захворюваннях. Вчені вже пов’язали низку ЛОС із певними патологічними станами – такі сполуки пропонуються як потенційні біомаркери хвороб. Нижче розглянуто найвідоміші з них, їх нормальні та патологічні рівні у видихуваному повітрі, а також динаміку змін концентрації цих ЛОС при появі захворювання [19,20].

Найбільш відомим «маркером» хвороби у подиху є ацетон – його запах відчувається у хворих на діабет при кетоацидозі. Ацетон утворюється при розщепленні жирів і накопиченні кетонових тіл; він леткий і легко потрапляє в легені з кровотоку. У здорових людей концентрація ацетону в подиху зазвичай не перевищує $\sim 0,8$ ppm (приблизно 0,2–0,9 ppm), хоча при голодуванні або дієті з високим вмістом жирів (кетогенна дієта) рівень ацетону може підвищуватися до 40 ppm у дорослих і навіть до ~ 300 – 360 ppm у дітей з епілепсією, яких лікують кетогенною дієтою. У хворих на цукровий діабет легкого та середнього ступеня спостерігають підвищення вмісту ацетону в подиху понад $\sim 1,8$ ppm. При тяжкому діабетичному кетоацидозі концентрація ацетону може зростати до надзвичайно високих значень – близько 170 ppm і навіть до 1250

ppm у разі важкої декомпенсації. Таким чином, нормальні показники ацетону в повітрі, що видихається, становлять частки ppm, тоді як патологічні – на порядок вище. Важливо, що ацетон швидко реагує на зміни метаболізму: за покращення контролю глікемії рівень ацетону знижується. Зокрема, після прийому глюкози у тесті толерантності концентрація ацетону в подиху протягом години зменшується (наприклад, з ~ 364 ppb до ~ 280 ppb за 60 хв). При введенні інсуліну в разі кетоацидозу надлишок ацетону у повітрі зникає протягом годин – паралельно зі зниженням кетонових тіл у крові. Тобто ацетон є динамічним маркером: його високий вміст зберігається лише поки триває кетотичний стан, і швидко нормалізується після усунення причини [19, 21].

Іншим ендогенним летким метаболітом є ізопрен (C_5H_8). Ізопрен продукується в процесі синтезу холестеролу та інших стероїдів, тому його вихід залежить від інтенсивності метаболізму і може змінюватися при порушеннях обміну жирів та вуглеводів [22]. У здорових дорослих осіб ізопрен – один із найпоширеніших вуглеводнів у подиху – має концентрацію переважно в діапазоні ~ 100 – 300 ppb [23]. Ці рівні залежать від статі, віку та фізичного навантаження: наприклад, під час фізичної активності викид ізопрену зростає, а в спокої знижується протягом кількох десятків хвилин [24]. При деяких патологіях концентрація ізопрену в подиху змінюється. Цікаво, що на відміну від більшості біомаркерів, в окремих захворюваннях вміст ізопрену може знижуватися. Зокрема, у пацієнтів з раком легень середня концентрація ізопрену становить $\sim 81,5$ ppb, тоді як у здорових осіб – $\sim 105,2$ ppb [25]. Імовірно, пухлина порушує типові метаболічні процеси, що призводить до меншого утворення або вивільнення ізопрену [25]. Протилежну картину бачимо при метаболічних розладах печінки та нирок: при тяжких стадіях хронічних хвороб печінки або ниркової недостатності рівень ізопрену в подиху навпаки зростає. Так, у пацієнтів із хронічною хворобою нирок дитячого віку вміст ізопрену підвищений $\sim 70,5$ ppb, тоді як у здорових дітей $49,6$ ppb [26]. У хворих на цироз печінки деякі дослідження також відзначали збільшення ізопрену порівняно зі здоровими, хоча інші статті повідомляють про зниження

ізопрену при прогресуванні фіброзу печінки [22]. Таким чином, ізопрен є чутливим індикатором змін обміну речовин, але напрямок його відхилення (вгору чи вниз) залежить від характеру патології. Важливо, що період напіввиведення ізопрену з організму досить короткий – він швидко зникає з подиху після нормалізації метаболічного стану. Наприклад, підвищені рівні ізопрену, спричинені фізичним навантаженням, повертаються до норми протягом ~20–30 хв відпочинку [24]. Аналогічно, після усунення причини метаболічного збою (наприклад, успішного лікування захворювання печінки чи нирок) надлишок ізопрену в подиху має зменшитися за відносно короткий час (кілька годин або діб, залежно від стабілізації метаболізму).

У запальних процесах дихальних шляхів, таких як астма та хронічне обструктивне захворювання легень, в організмі посилюється перекисне окиснення ліпідів та інші окисні процеси. Це призводить до підвищеного утворення летких вуглеводнів – маркерів оксидативного стресу. Зокрема, пентан (C_5H_{12}) та етан (C_2H_6) є продуктами пероксидації жирних кислот, і їх вміст у видиху зростає при активному запаленні легень. У фазу загострення астми концентрація пентану суттєво вища, ніж у період ремісії. Середній рівень пентану у видиху становить ~ 205.4 ppb під час нападу і знижувався до ~ 85.6 ppb після його купірування. У людей з контрольованою астмою та здорових осіб показники пентану ~85.6 ppb і ~63,6 ppb відповідно. Отже, підвищення пентану є транзиторним явищем, що співпадає з активною фазою захворювання, і його концентрація нормалізується після усунення запалення. Це важливий приклад того, що біомаркери-ЛОС можуть відображати не лише наявність хвороби, але й її поточну активність. Інші дослідження підтвердили, що за допомогою аналізу декількох біомаркерів ЛОС (пентану, етану, оксиду азоту тощо) можна неінвазивно оцінити ступінь запального процесу в легенях [27, 28].

Злоякісні новоутворення можуть змінювати обмін речовин настільки, що в подиху з'являється характерна сукупність ЛОС. Для раку легень не знайдено одного єдиного специфічного метаболіту, проте виявлено групу речовин,

концентрація яких суттєво відрізняється у хворих. До таких сполук відносять деякі алкани (наприклад, 2-метилпентан, н-гексан), алкени, ароматичні вуглеводні (бензол, толуол) та карбонільні сполуки (альдегіди і кетони). Приміром, формальдегід (CH_2O) та бензол (C_6H_6) часто фіксуються в подиху пацієнтів з раком легенів у вищих концентраціях, ніж у здорових людей. Формальдегід є серед найчастіше виявлених ЛОС у диханні онкохворих на рак легень [19]. Патогенез цих змін пов'язують з окисним стресом та активацією системи цитохрому Р450: пухлина спричиняє хронічне ушкодження клітин, що веде до пероксидації мембранних ліпідів і утворення летких вуглеводнів та альдегідів [29]. Комплексний аналіз профілю ЛОС дозволяє із значною точністю відрізнити дихання хворого на рак легенів від здорового. Наприклад, у одному дослідженні на основі мас-спектрометрії було підібрано алгоритм із 4 ключових ЛОС, який діагностував наявність раку легенів з точністю ~75–80% [19]. Варто зазначити, що після хірургічного видалення пухлини або успішної хіміотерапії концентрація ЛОС може змінитися: очікується зниження тих ЛОС, які були пов'язані з пухлинним метаболізмом [30]. Це свідчить про те, що ЛОС можуть слугувати не лише для ранньої діагностики, а й для моніторингу відповіді на лікування.

Метаболіти, які виділяються з подихом, можуть мати не тільки людське, а й мікробне походження. Деякі патогенні мікроорганізми продукують характерні ЛОС, що дозволяє їх виявити у видихуваному повітрі. Яскравий приклад – діагностика туберкульозу за допомогою аналізу ЛОС. Мікобактерія туберкульозу здатна синтезувати нікотинову кислоту; похідні цієї кислоти були знайдені у подиху хворих на туберкульоз. Зокрема, метилнікотинат – метиловий ефір нікотинової кислоти – практично відсутній у здорових, але виявляється у повітрі, що видихають пацієнти з активним туберкульозом легень. Вимірювання метилнікотинату та споріднених сполук розглядається як основа швидкого “нозального” тесту на туберкульоз, адже ці ЛОС специфічні для мікобактерії і зникають після успішного лікування інфекції. Так, після завершення курсу протитуберкульозної терапії зазначені сполуки більше не

виявляються у подиху, що підтверджує ерадикацію збудника. Інший приклад мікробного леткого маркера – 2-аміноацетофенон, який продукує синьогнійна паличка (*Pseudomonas aeruginosa*). Ця речовина надає подиху специфічного «грейпфрутоподібного» запаху; її виявлення може свідчити про інфекцію *Pseudomonas*, наприклад, у легенях пацієнтів з кістозним фіброзом [19,31]. При ефективному лікуванні інфекції концентрація мікробних ЛОС у повітрі знижується, оскільки зменшується популяція бактерій-продуцентів.

Окремо слід згадати вірусні інфекції. Під час пандемії COVID-19 проводилися дослідження щодо характерного профілю ЛОС у подиху хворих на COVID-19 [19]. Встановлено, що вірус SARS-CoV-2 викликає зміни в метаболізмі легеневої тканини, що проявляється у виділенні певних летких метаболітів – наприклад, було зареєстровано підвищення деяких альдегідів та кетонів у видихуваному повітрі пацієнтів з COVID-19 порівняно зі здоровими [19]. Алгоритми машинного навчання на основі декількох ЛОС досягали ~75–80% точності у розрізненні COVID-позитивних та здорових за аналізом подиху [19]. Хоча такий метод ще не впроваджений широко, він демонструє перспективність діагностики вірусних хвороб за хімічними відбитками у видихуваному повітрі. Ці біомаркери зберігаються у подиху лише на час активної інфекції (кілька днів від появи симптомів до одужання), тому їх присутність є тимчасовою.

Порушення функцій печінки і нирок призводять до накопичення в організмі речовин, які у здоровому стані ефективно детоксикуються або виводяться. Частина цих метаболітів належить до летких сполук і може бути виявлена у видихуваному повітрі. Відомим проявом печінкової недостатності є «печінковий запах» (*fetor hepaticus*) – солодкувато-гнилісний запах подиху при цирозі печінки та печінковій комі. Основним компонентом цього запаху є летка сірковмісна сполука диметилсульфід (DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$). У нормі вміст диметилсульфіду в подиху надзвичайно низький: приблизно 8–10 ppb [32]. У пацієнтів із цирозом печінки концентрація DMS зростає в кілька разів – в середньому до близько 45–55 ppb [32]. В окремих випадках рівень

диметилсульфіду при тяжкій печінковій недостатності може досягати 100 ppb і більше, що чітко відчувається оточуючими як різкий солодкуватий запах. Дослідження показали статистично значуще підвищення DMS у повітрі, що видихають хворі на цироз, порівняно зі здоровими [32]. При цьому інші леткі сірководневі сполуки (метантиол, сірководень) у подиху зазвичай не визначаються або присутні в мінімальних кількостях. Поява саме DMS пов'язана з неможливістю ураженої печінки повністю метаболізувати метіонін та інші прекурсори сірковмісних летких речовин. Після трансплантації печінки або успішного лікування функції органу частково відновлюються, і концентрація DMS у подиху знижується до норми впродовж днів чи тижнів (залежно від регенерації печінки) [32].

Крім DMS, при захворюваннях печінки можуть зрости концентрації й інших ЛОС. Так, у пацієнтів з неалкогольним жировим гепатозом та гепатитами в подиху відзначали підвищений рівень ацетону (через розлад вуглеводного обміну) та деяких продуктів окиснення жирів – 2-пентанону, 2-бутанону тощо. Водночас вищезгаданий ізопрен може слугувати індикатором прогресування фіброзу печінки: дослідження показало, що у хворих із вираженим фіброзом (стадії F3–F4) рівень ізопрену в подиху був істотно нижчим (медіана ~13,5 ppb), ніж у пацієнтів із мінімальним ураженням печінки (медіана ~40,4 ppb). Зниження ендogenous ізопрену розглядають як наслідок важкого порушення синтетичної функції печінки на пізніх стадіях хвороби. Цей маркер може з'являтися відносно рано: наприклад, різниця в рівні ізопрену помітна вже при переході фіброзу від стадії F1–F2 до F3. Таким чином, комбінація летких біомаркерів (включаючи DMS, ацетон, ізопрен та ін.) потенційно дає змогу неінвазивно діагностувати ураження печінки та відстежувати їх динаміку [22].

При хронічній хворобі нирок (ХХН) і особливо на термінальній стадії (уремії) у пацієнтів часто спостерігається «уремічний запах» із рота. Він зумовлений накопиченням у крові та виділенням із подихом азотовмісних летких метаболітів, які здорові нирки зазвичай виводять із сечею. До таких

сполук належать аміак (NH_3) та низькомолекулярні аміни – зокрема, диметиламін (DMA) і триметиламін (TMA). Аміак утворюється з сечовини (яка при ХХН підвищена) і виходить через легені, надаючи подиху різкого запаху. Триметиламін має «рибний» запах; при уремії він накопичується системно і частково виділяється з диханням, що обумовлює специфічний відтінок уремичного дихання. Вимірювання ЛОС показало, що у пацієнтів із ХХН концентрації аміаку та метиламінів у подиху в рази перевищують норму. Приміром, в дослідженні дітей з ХХН рівень аміаку в видиху був ~ 556 ppb проти ~ 284 ppb у контролі, етаноламінів – $\sim 6,5$ ppb проти $10,1$ ppb (для метиламіну). Також при ХХН фіксується підвищення деяких альдегідів (наприклад, пентаналь $\sim 9,3$ проти $5,3$ ppb; гептаналь $\sim 5,4$ проти $2,8$ ppb у здорових) – це пов'язують з оксидативним стресом і дисбалансом метаболізму жирів у умовах уремії. Цікаво, що аміак починає зростати вже на ранніх стадіях ХХН (стадія 1–2), тоді як відхилення летких органічних сполук більш помітні на стадіях 3–4. Після проведення діалізу чи трансплантації нирки «уремичні» ЛОС мають тенденцію знижуватися. Оскільки аміак і аміни дуже леткі, їхній надлишок зникає з подиху протягом годин після очищення крові (наприклад, гемодіалізу). Деякі повільніше виводяться сполуки (наприклад, ТМАО – оксид триметиламіну, попередник ТМА) можуть потребувати тривалішого відновлення нормального рівня. У цілому, аналіз дихання при нирковій недостатності є перспективним для моніторингу ефективності діалізу і накопичення токсичних метаболітів між сеансами лікування [26, 33].

Узагальнюючи, людський подих містить багатокомпонентну суміш газів, серед яких леткі органічні сполуки відображають стан обміну речовин і здоров'я. Кожному захворюванню відповідає свій «хімічний почерк» – зміна концентрацій ряду ЛОС. У таблиці наведено приклади найбільш показових ЛОС-біомаркерів із зазначенням їх нормального рівня у здорових і характерних відхилень при певних патологіях. У табл. 1.4 наведено основні біомаркери ЛОС, завдяки яким можна визначити стан здоров'я людини.

Таблиця 1.4 – Таблиця летких органічних сполук (ЛОС) у подиху людини

ЛОС (формула)	Нормальна концентрація	Концентрація при захворюванні	Джерело
Ацетон (CH_3COCH_3)	0,2–0,8 ppm	>1,8 ppm (діабет); до ~1250 ppm (кетозидоз)	[20]
Ізопрен (C_5H_8)	~100 ppb	~80 ppb (медіана при раку легень)	[25]
Пентан (C_5H_{12})	~2–4 нмоль/л (~50–100 ppb)	~8,4 нмоль/л (~200 ppb) при гострому нападі астми	[28]
Диметилсульфід (DMS)	~20 нг/л (~8–10 ppb)	~113 нг/л (~45–55 ppb) при цирозі печінки	[32]
Аміак (NH_3)	~0,3 ppm (284 ppb)	~0,56 ppm (556 ppb) при хронічній нирковій недостатності	[26]
Метилнікотинат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$)	не виявляється	наявний у подиху при активному туберкульозі	[31]

2.2 Вимоги до параметрів сенсорів подиху

Аналіз видиху на леткі органічні сполуки є перспективним неінвазивним методом діагностики різних захворювань. ЛОС у подиху людини дозволяють швидко та безболісно виявляти патологічні процеси організму [19]. Для цього використовуються спеціалізовані сенсори (так звані “сенсори подиху”), які повинні відповідати суворим технічним вимогам. Ідеальний сенсор ЛОС для медичного застосування повинен мати високу чутливість, відмінну селективність, швидкий відгук (та відновлення), стабільність та відтворюваність результатів, а також бути портативним, працювати при кімнатній температурі і легко інтегруватися в медичні прилади.

Чутливість сенсора визначає його здатність помітно реагувати на низькі концентрації цільового газу. Висока чутливість є критичною, оскільки концентрації багатьох біомаркерів у видиху надзвичайно малі (зазвичай на рівні ppb) [19]. Сенсор повинен реєструвати дуже низькі рівні концентрацій і

розрізняти незначні відмінності між нормою та патологією. Тому висока чутливість безпосередньо пов'язана з низьким порогом (межею) виявлення (LOD) – найменшою концентрацією газу, яку пристрій може достовірно виявити [34].

У сучасних дослідженнях досягнуто значного прогресу в підвищенні чутливості сенсорів подиху. Застосування наноматеріалів (наноструктурованих оксидів металів, графену, нанопористих полімерів тощо) дозволяє збільшити активну поверхню сенсора і тим самим покращити виявлення ЛОС. Для прикладу, візьмемо сенсор на основі пористого кубічного нанокompозиту SnO_2/ZnO , який має межу виявлення формальдегіду близько 63 ppb [34]. Інші розробки демонструють LOD $\sim 1\text{--}5$ ppb при аналізі $\sim 0,8$ літра видихуваного повітря [35] – такий рівень чутливості є достатнім для більшості клінічних застосувань. В цілому, вимога до чутливості сенсорів подиху полягає у здатності виявляти цільові ЛОС в концентраціях, характерних для конкретних захворювань, що часто означає рівень одиниць – десятків ppb або нижче. Недостатня чутливість призведе до пропуску важливих біомаркерів і, відповідно, до зниження діагностичної цінності методу.

Подих людини містить сотні різних ЛОС природного походження (в нормі) та з довкілля, тому уникнення перехресної чутливості є складним викликом. Низька селективність сенсора може призводити до помилкових спрацьовувань від сторонніх летких речовин (наприклад, етанолу з антисептиків, ацетону від косметики або ізопрену як побічного метаболіту) і тим самим заважати розпізнаванню потрібного біомаркера.

Для забезпечення високої селективності застосовують різні підходи. Один з них – хімічно селективні чутливі шари, функціоналізовані певними реагентами або молекулярно імпринтованими полімерними рецепторами, що специфічно зв'язуються з цільовою молекулою [36]. Такий підхід особливо ефективний для біомаркерів, що мають унікальні функціональні групи або структуру – наприклад, імпринтовані полімери здатні вибірково розпізнавати ацетон чи формальдегід серед інших ЛОС [36]. Інший підхід – використання

масивів малоселективних сенсорів (електронного носа). Кожен елемент масиву має широкий спектр чутливості, але породжує унікальний *відбиток* сигналу для конкретної суміші газів. Аналізуючи *патерн* відгуків від масиву через алгоритми машинного навчання, можна досягти ефективної селективності на рівні всього приладу. Відомо, що такі електронні носи успішно розрізняють, наприклад, видих пацієнтів з раком легень від здорових, досягаючи інтегрованої чутливості ~85% та специфічності ~86% у клінічних випробуваннях [37].

Попри прогрес, селективність залишається одним із ключових вимог. Матриця дихання містить не тільки цільові VOC-біомаркери, а й велику кількість інших газів (N_2 , O_2 , CO_2 , водяну пару ~>90% відносної вологості, та інші домішки). Тому сенсор має бути стійким до впливу вологості та типових домішок. Наприклад, напівпровідникові метал-оксидні сенсори вирізняються високою чутливістю, проте вони неселективні та схильні до змін вологості – водяна пара та інші леткі речовини можуть викликати перехресний відгук [34]. Аналогічно, акустичні сенсори на поверхневих акустичних хвилях (SAW) та кварцових мікровагах (QCM) дають швидкий та чутливий відгук, але їх селективність визначається вибором покриття і часто є обмеженою [34]. Отже, вимоги до селективності включають мінімізацію хибних сигналів від не цільових ЛОС, стійкість до вологості та типових газів-фонів, а також здатність розрізняти схожі за структурою сполуки. У клінічному контексті висока селективність безпосередньо впливає на діагностичну специфічність тесту, тобто на кількість хибно-позитивних результатів.

Для практичного використання в лікарні або в точці догляду важливо, щоб сенсор швидко реагував на зміну концентрації біомаркера. Тобто параметри такі як час відгуку та час відновлення визначають, наскільки оперативно можна провести аналіз подиху і отримати результат. В ідеалі, повний цикл вимірювання має займати секунди або кілька десятків секунд, щоб тест був зручним для пацієнта і медперсоналу [38]

Багато сучасних сенсорів можуть виділитись своєю швидкодією. Наприклад, наноструктуровані ZnO-сенсори з часом відгуку ~ 3 с і відновлення ~ 15 с при 0,1 ppm летких сполук [38]. Швидкі оптичні сенсори (на основі ІЧ-спектроскопії, лазерної спектроскопії) взагалі здатні проводити аналіз ЛОС у режимі реального часу з оновленням даних кілька разів на секунду. Натомість деякі хеморезистивні сенсори мають повільніший відгук – десятки секунд чи навіть хвилини, особливо якщо вони працюють при низькій температурі чи вимагають дифузії газу через товстий шар, що забезпечує селективність.

Вимога до часу відгуку залежить від сценарію застосування. Для скринінгу захворювань достатньо, якщо тест триває кілька хвилин (враховуючи підготовку пацієнта, збір проби і аналіз). Однак для моніторингу стану пацієнта (наприклад, у післяопераційній палаті чи при спостереженні за перебігом хвороби) бажаний майже безперервний моніторинг, а отже сенсор мусить оновлювати показники дуже швидко. Крім того, важлива репрезентативність проби: прилад має швидко схоплювати саме альвеолярне повітря видиху. Якщо сенсор надто інерційний, пацієнту доведеться довше затримувати подих або видихати певним чином, що незручно. Таким чином, швидкий відгук і короткий час відновлення – це критична технічна вимога, яка забезпечує оперативність і високу пропускну здатність аналізу в клінічній практиці.

У медичному застосуванні стабільність та відтворюваність сенсора є надзвичайно важливими аспектами: пристрій повинен давати надійні та стабільні показники як під час одного тесту, так і під час декількох тестів, від пацієнта до пацієнта, від дня до дня.

Основні проблеми, що впливають на стабільність газових сенсорів, – це дрейф сигналу з часом, старіння чутливого шару, забруднення сенсора, а також вплив змін навколишнього середовища (температури, вологості) [36]. Наприклад, напівпровідникові метал-оксидні сенсори при тривалій роботі можуть поступово змінювати опір у чистому повітрі через рекристалізацію зерен, адсорбцію домішок, отруєння поверхні сірководнем тощо [34]. Це

призводить до зсуву нульового рівня і калібрувальної кривої. Полімерні сенсори можуть деградувати чи висихати, змінюючи свою чутливість. Для забезпечення стабільності виробники та дослідники вживають кілька підходів. По-перше, вибір стабільних матеріалів: чутливі шари роблять із хімічно та термічно стійких сполук (наприклад, оксидів металів із додаванням благородних металів, стабільних полімерів, композитів на основі графену) [36]. По-друге, застосовують спеціальні технології обробки поверхні – нанесення захисних покриттів, наноструктурування, яке запобігає агрегації частинок і деградації сенсора [36]. По-третє, на програмному рівні використовують алгоритми компенсації дрейфу: періодичне автоматичне обнулення на чистому повітрі, калібрування по внутрішніх стандартах, корекцію впливу температури/вологості датчиками навколишнього середовища тощо.

Сенсор подиху має бути достатньо стабільним, щоб працювати без перекалібрування протягом хоча б одного дня. Бажано, щоб дрейф нульового рівня та чутливості протягом часу вимірювання був мінімальним (наприклад, <1-2% від повної шкали за кілька годин). Відтворюваність перевіряють як на одному сенсорі (повторні вимірювання тієї ж проби мають давати однаковий результат з похибкою, що не перевищує кількох відсотків), так і між різними примірниками (щоб можна було замінити сенсор або використовувати кілька приладів взаємозамінно). Достатня стабільність і повторюваність є обов'язковими для отримання достовірних клінічних даних, інакше будь-які зрушення концентрацій біомаркерів при хворобі можуть бути перекриті шумом та похибками самого сенсора.

Тісно пов'язаним із стабільністю є питання калібрування сенсорів. Вимірювані концентрації ЛОС повинні бути не лише детектовані, але й кількісно визначені з належною точністю, що потребує кореляції сигналу сенсора з реальними концентраціями газу. Калібрування здійснюється за допомогою еталонних газових сумішей відомої концентрації або динамічних генераторів газу [34]. Похибка визначення концентрації повинна бути

достатньо малою, щоб не перекривати діагностично значущі відмінності між здоровою та хворою групами. Наприклад, якщо при раку печінки типова концентрація ацетону зростає з 0,5 до 2 ppm, то сенсор має вимірювати ацетон з похибкою значно меншою за 1,5 ppm, щоб впевнено фіксувати таку різницю.

Однією з переваг технології аналізу подиху є можливість створення портативних або навіть носимих приладів, які можна використовувати безпосередньо біля ліжка хворого чи в польових умовах. Тому малі габарити сенсора і низьке енергоспоживання є суттєвими вимогами. На відміну від великих стаціонарних систем (наприклад, газових хроматографів з мас-детекторами, які хоч і дуже чутливі, але громіздкі), сенсорні пристрої повинні бути компактними. В ідеалі, весь модуль аналізатора подиху може бути виконаний у вигляді ручного пристрою або навіть кишенькового гаджету.

Сучасні технології дають змогу створювати мініатюрні сенсори на основі MEMS (мікроелектромеханічних систем). Наприклад, напівпровідникові МОС виготовляються у формі чіпів розміром кілька міліметрів, оснащених мікронагрівачами, і споживають всього десятки міліват потужності [34].

Ще один аспект – масив сенсорів. Нерідко для підвищення інформативності створюють масив із кількох сенсорних елементів (електронний ніс). В такому разі важливо, щоб навіть при наявності 5–10 різних сенсорів пристрій залишався переносним. Це досягається спільним розміщенням елементів на одному кристалі або платі та використанням компактної об'єднаної електроніки для обробки сигналів.

Вимоги щодо габаритів можуть бути продиктовані і сценарієм застосування. Для амбулаторного моніторингу чи скринінгу в поліклініці пристрій повинен легко переноситися лікарем або пацієнтом. Для стаціонарного використання (наприклад, у відділенні інтенсивної терапії) розмір може бути більшим, але все одно бажана мінімізація, щоб прилад міг розташовуватися біля ліжка, не заважаючи іншим процедурам.

Неінвазивність – це одна з головних переваг аналізу видиху перед традиційними методами діагностики (кров, біопсія тощо). Вимоги до неінвазивності вже закладені в самій природі сенсорів подиху: вони повинні отримувати інформацію лише з повітря, що видихається, без потреби у будь-якому втручанні в тіло пацієнта. Це означає, що використання сенсора не повинно завдавати дискомфорту – достатньо просто дихати у мундштук або маску. Вимоги до неінвазивності та біосумісності зводяться до того, що сенсор повинен працювати, не порушуючи природних процесів дихання, не завдаючи пацієнту шкоди чи дискомфорту, і бути безпечним у використанні (як для пацієнта, так і для медичного персоналу). Саме завдяки цій властивості аналіз видиху розглядається як привабливий інструмент масового скринінгу – його можна повторювати часто і без наслідків для людини.

2.3 Принцип дії та характеристики розроблених сенсорів подиху

Одним з найбільш інтенсивно досліджуваних напрямів є так звані електронні носи (e-nose) – багатокомпонентні сенсорні системи, що імітують роботу біологічного носа. Електронний ніс зазвичай складається з масиву різнорідних газочутливих сенсорів (від кількох до десятків) та програмного забезпечення для розпізнавання характеристичного «відбитка» запаху або газового профілю за допомогою методів машинного навчання. Кожен окремий датчик e-nose має широку чутливість до різних ЛОС (тобто не є строго селективним), але всі разом вони генерують унікальний сигнал для суміші газів, який можна співвіднести з певним станом (наприклад, наявністю захворювання) [38]. Основні переваги електронних носів – портативність, невисока вартість, швидка видача результатів та неінвазивність тестування. Такі пристрої не потребують складної пробопідготовки чи спеціального оснащення, тому потенційно придатні для скринінгу прямо біля ліжка хворого. Вже продемонстровано, що e-nose здатні з високою точністю розрізняти зразки видиху здорових людей і пацієнтів із різними захворюваннями [38]. Водночас

обмеженням є те, що електронний ніс не визначає конкретні хімічні компоненти – він реагує на сукупність ЛОС. Для підтримання надійності такі системи потребують калібрування та можуть давати похибки під впливом зміни умов довкілля (температури, вологості). Необхідні також алгоритми штучного інтелекту для інтерпретації даних; точність діагностики залежить від якості навчання моделей на великих масивах зразків [36, 40].

Існує декілька підходів до виявлення та аналізу ЛОС у подиху людини, які можна класифікувати на три основні групи: методи на основі газової хроматографії (GC) або мас-спектрометрії (MS), методи абсорбційної спектроскопії, а також використання хімічних сенсорів, зокрема електронних носів [41].

Хеморезистивні газові сенсори на основі металевих оксидів вже досить широко використовуються для ряду застосувань. У порівнянні з іншими методами (такими як газова хроматографія та мас-спектрометрія), такі сенсори мають низку переваг – простота, високий потенціал мініатюризації, низьке енергоспоживання та дешеве виробництво, що робить їх привабливими для рутинного клінічного тестування, хоча вони й не забезпечують такої ж точності в ідентифікації речовин, як GC/MS [42].

Хеморезистивні газові сенсори на основі металевих оксидів працюють за принципом хемосорбції, наведеним у пункті 1.1.

Зазвичай температура роботи газових сенсорів на основі металевих оксидів становить від 200 до 500 °C. Щоб уникнути довготривалих змін властивостей матеріалу, такі сенсори слід експлуатувати при температурах, достатньо низьких, щоб не викликати значних змін у об'ємі або структурі, та водночас достатньо високих, щоб реакції з газами проходили з потрібною швидкістю.

З метою підвищення чутливості та селективності газових сенсорів, останніми роками активного розвитку набули підходи, що базуються на використанні наноматеріалів. У процесі виготовлення сенсорів можна контролювати як розмір, так і форму наноматеріалів, створюючи, наприклад,

сферичні частинки, стрижні, нанонитки або структури типу "ядро–оболонка". Ці параметри визначають хімічні, оптичні, магнітні та електричні властивості матеріалів. Так, сенсори на основі діоксиду олова (SnO_2) демонстрували підвищену чутливість до водню (H_2) та чадного газу (CO) при зменшенні розміру кристалітів. Чутливість значно зростала при зменшенні розміру до величини, близької до подвоєної довжини Дебая (близько 6 нм для SnO_2). Відповідно, шляхом легування SnO_2 кремнієм (Si) можна було оптимізувати діаметр зерен і покращити чутливість до етанолу [42].

На рис.2.1 зображено наноматеріали сенсорів різної структури. Сферичні частинки мають менше співвідношення поверхні до об'єму порівняно з одно- (1D) або двовимірними (2D) наноструктурами, такими як стрижні чи пластини. Тому в останні два десятиліття було докладено значних зусиль для оптимізації геометрії наночастинок з метою збільшення їхньої питомої поверхні (рис. 2.1). Одновимірні наноструктури викликають особливий інтерес завдяки високому співвідношенню площі поверхні до об'єму та унікальним електропровідним властивостям, що робить їх перспективними для створення високочутливих сенсорів, які працюють при низьких температурах (рис. 2.1). До таких структур належать нанострижні, нанотрубки та нанонитки [42].

Доведено, що графен та його похідні – зокрема оксид графену (GO) і відновлений оксид графену (rGO) – ефективно виявляють ацетон. Наприклад, сенсор $\text{GO-SnO}_2\text{-TiO}_2$ продемонстрував відгук на ацетон у межах 20–60 при концентрації всього 0,25 ppm за температури 200 °C. Отже, такі наносенсори характеризуються вищою чутливістю порівняно з традиційними сенсорами на основі оксидів металів, особливо за нижчих температур. На сьогоднішній день для виготовлення металоксидних газових сенсорів застосовують такі матеріали: ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 [41, 42].

Зокрема, було створено сенсор, здатний визначати наднизькі концентрації ацетону – до 0,02 ppm – з використанням плівок на основі наночастинок WO_3 , легованих кремнієм (Si). Робоча температура сенсора

становить 400 °С, а ефективність зберігається навіть за високої відносної вологості (90% RH), що робить його придатним для використання в сенсорах подиху. Крім того, пристрій успішно диференціює рівні ацетону у видихуваному повітрі між здоровими людьми та пацієнтами з діабетом [41].

Щодо механізму дії, ацетон, адсорбуючись на поверхні, реагує з іонсорбованими формами кисню (O_2^- , O^- , O_2) або киснем ґратки, що призводить до їх зменшення та, відповідно, до зростання електропровідності напівпровідникового матеріалу n-типу (WO_3) [41].

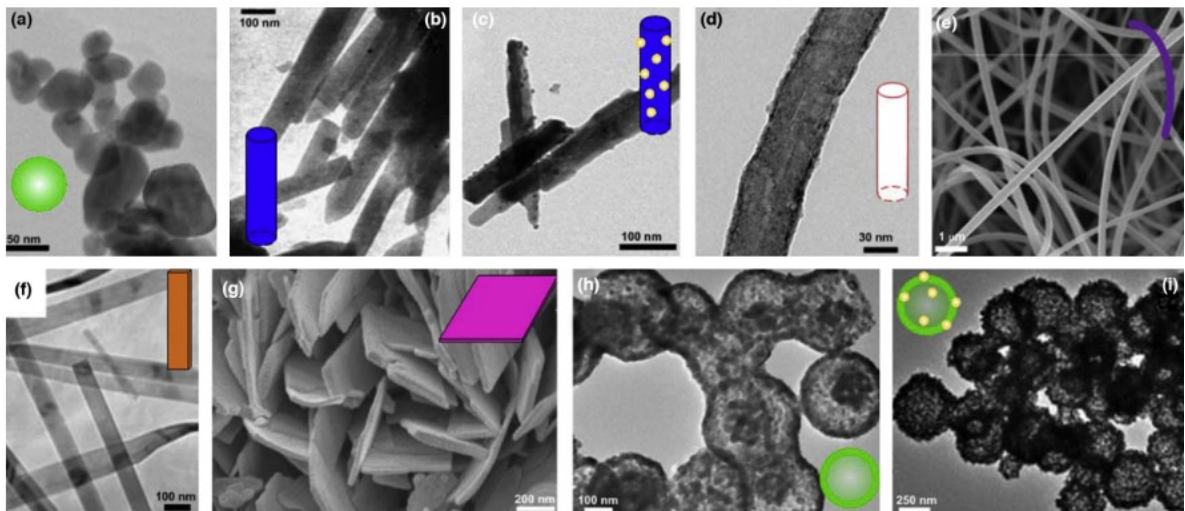


Рисунок 2.1 – Зображення наноматеріалів під мікроскопом: (а) наночастинки WO_3 , (б) нанострижні ZnO , (в) нанострижні WO_3 з додаванням золота(Au), (г) вуглецеві нанотрубки з In_2O_3 , (д) нанонитки SnO_2 , (е) нанопояси V_2O_5 , (є) нанопластили ZnO , (ж) порожнисті сфери ZnO , (з) порожнисті сфери SnO_2 з нанесеним золотом (Au) [42]

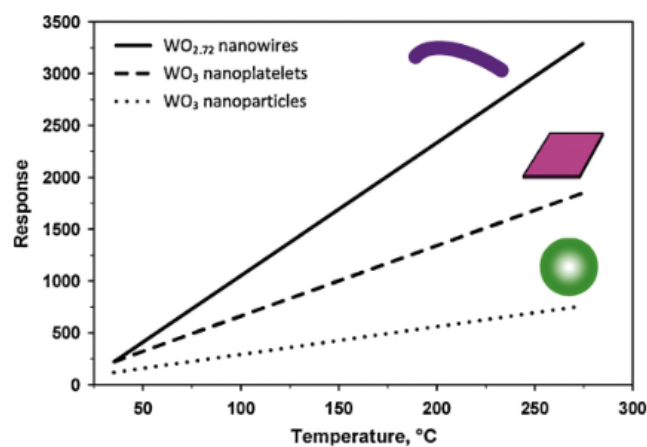


Рисунок 2.2 – Залежність відгуку від робочої температури [41]

На рис. 2.2 показано відгук наночастинок WO_3 на H_2S (пунктир), у порівнянні з 2D нанопластинами (штрихова лінія) та 1D нанонитками (суцільна чорна лінія). Чутливість сенсорів змінюється залежно від структурних модифікацій рис. 2.3.

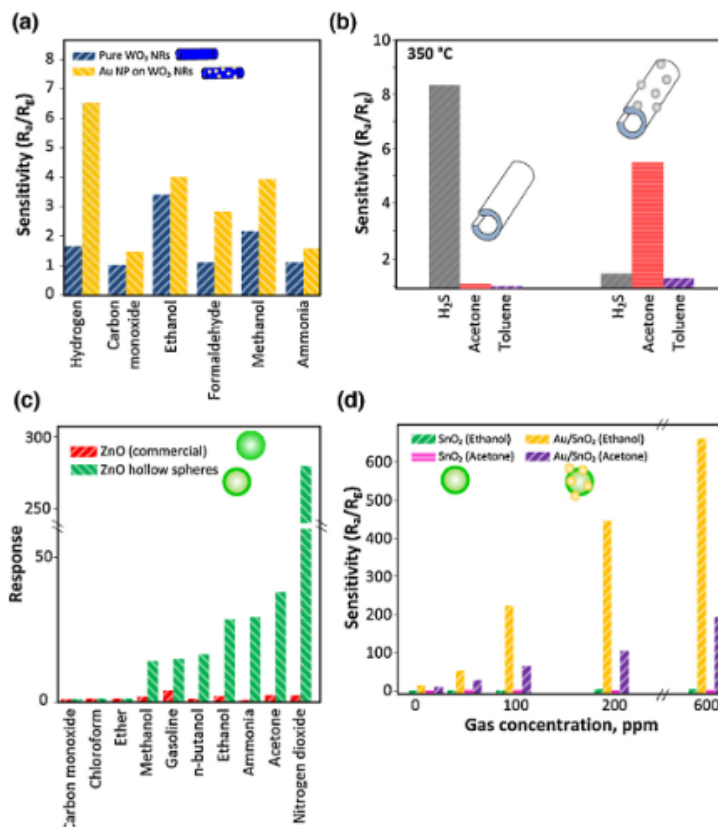


Рисунок 2.3 – Чутливість сенсорів різних структур: (а) Легування нанострижнів WO_3 наночастинками золота; (б) Відгук газового сенсора на H_2S , ацетон і толуол для чистих і функціоналізованих платиною нанотрубок WO_3 ; (в) Порівняння чутливості до кількох аналітів між комерційними наночастинками ZnO та порожнистими сферами; (г) Порожністі сфери SnO_2 , леговані наночастинками золота [42]

На рис. 2.3 продемонстровано вплив наноструктурування, легування та каталітичної модифікації на газочутливі характеристики резистивних сенсорів, що базуються на металоксидних напівпровідниках. Зокрема, на рис. 2.3, (а) показано підвищення чутливості нанострижнів WO_3 до водню завдяки легуванню їх золотими наночастинками. Додавання Au створює каталізаторні центри на поверхні WO_3 , що прискорюють дисоціацію водню та збільшують зміну поверхневого електричного заряду, внаслідок чого відбувається помітне зростання сенсорного відгуку на H_2 у порівнянні з іншими газами.

На рис. 2.3, (б) ілюстровано чутливість газового сенсора на основі нанотрубок WO_3 до H_2S , ацетону та толуолу при температурі 350°C для чистого матеріалу та матеріалу, функціоналізованого платиновими наночастинками. Функціоналізація Pt суттєво підвищує чутливість до H_2S , що свідчить про каталізаторний ефект платини в реакціях адсорбції і зміни провідності. На рис. 2.3, (в) наведено порівняння чутливості комерційного ZnO та порожнистих сфер ZnO до різних газів (наприклад, CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , ацетон, NH_3 , NO_2). Порожністі сфери демонструють значно вищу чутливість завдяки більшій питомій поверхні та кращій дифузії газових молекул до активних центрів. На рис. 2.3, (г) представлено результати для сенсорів на основі порожнистих сфер SnO_2 , легованих золотими наночастинками. Легування золотом підвищує чутливість та селективність до етанолу, що проявляється у значно більшому сенсорному відгуку в порівнянні з чистими SnO_2 сферами при тих самих концентраціях аналізованих газів.

Таким чином, використання наноструктур та благородних металів дозволяє суттєво покращити газочутливі властивості резистивних сенсорів за рахунок збільшення активної поверхні та прискорення поверхневих реакцій.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРІВ ЛОС, ЩО МІСТЯТЬСЯ У ПОДИХУ ЛЮДИНИ

3.1 Структура та технологія виготовлення сенсорів подиху

3.1.1. Структура приладу. В основі даного приладу лежить масив кремнієвих нанониток та два фронтальних контакти. За принципом дії такі сенсори є резистивними, тобто при дії газу в них змінюється опір. Газові сенсори на основі масиву КНН відрізняються високою чутливістю, та кімнатними робочими температурами. Однак таким сенсорам бракує високої селективності та швидкодії. Тому масив КНН був модифікований. Для цього використовувалось два підходи: структурна і хімічна модифікація. Для даної дипломної роботи було обрано конструкцію сенсора на основі масиву кремнієвих нанониток з подальшою їх модифікацією, оскільки така структура дозволяє досягти високої чутливості до летких органічних сполук, що містяться у подиху людини. Висока питома площа поверхні КНН забезпечує значну кількість активних центрів для хемосорбції газових молекул, що критично важливо при низьких концентраціях аналітів у видихуваному повітрі (рівень ppb–ppm). Для забезпечення одночасно високої швидкодії та селективності сенсора, масив КНН має бути модифікований двома методами: методом структурної модифікації (з метою створення мікропорожнин, каналів і нанограток, що прискорюють адсорбцію аналітів) та методом хімічної модифікації (для функціоналізації поверхні і підвищення селективності до певних класів ЛОС – наприклад, альдегідів, кетонів, амінів тощо). Застосовані підходи відображено на блок-схемі (рис. 3.1), де показано послідовність етапів: від чутливого масиву КНН через його модифікацію до отримання готового сенсора подиху. Саме структурно-хімічна модифікація дозволяє оптимально поєднати переваги обох методів – швидкість реакції та селективність – що є ключовими вимогами до сенсорів для медичного аналізу подиху. При структурній модифікації у масиві КНН утворюються додаткові проміжки між

нитками у вигляді нано- та мікроотворів, також змінюється форма самих нанониток, що призводить до утворення загострених або пірамідальних структур. Хімічно модифікована поверхня сенсора являє собою кремнієві нанодроти, на які нанесено шари вуглецевих наноматеріалів, зокрема фулерени, графен або вуглецеві нанотрубки, що покращують селективність та чутливість сенсора до певних газів. Зовнішній вигляд модифікованого сенсора наведений на рис. 3.2.

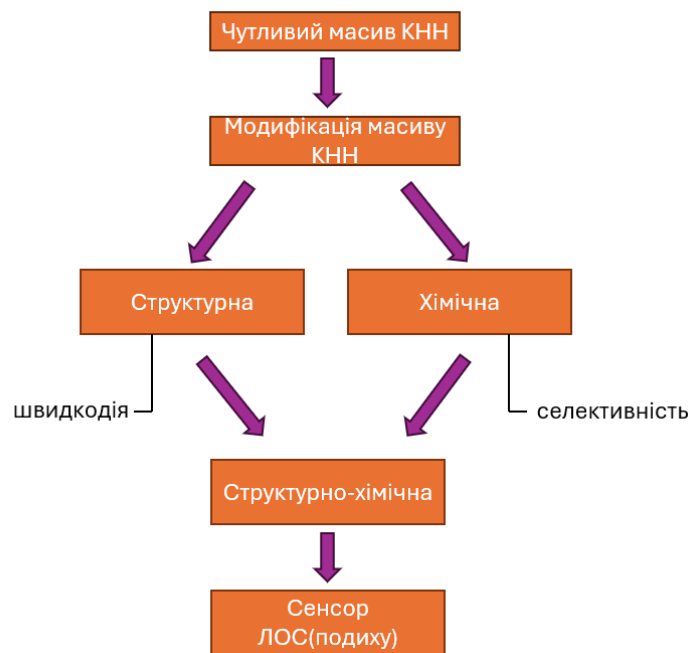


Рисунок 3.1 – Блок-схема етапів створення сенсора подиху на основі кремнієвих нанониток з модифікованою поверхнею

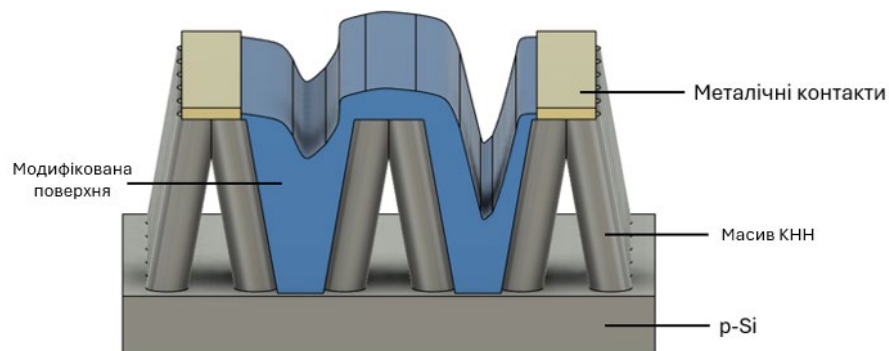


Рисунок 3.2 – Структура сенсора подиху на основі кремнієвих нанониток з модифікованою поверхнею

3.1.2 Технологія виготовлення сенсора. Схема експерименту по виготовленню дослідних зразків наведена на рис 3.3.

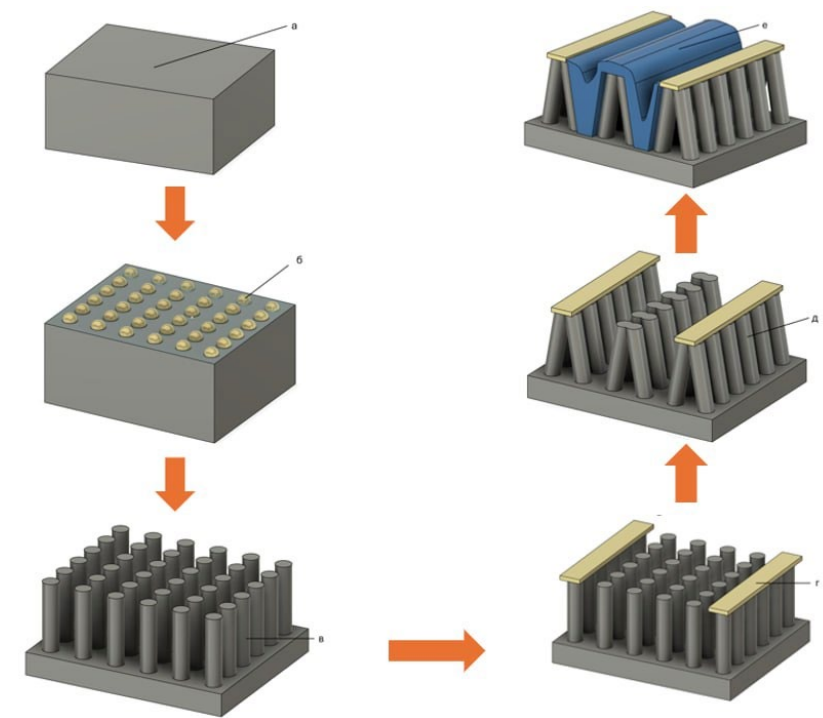


Рисунок 3.3 — Технологічний процес виготовлення та модифікації резистивного сенсора подиху: а) кремнієва підкладка, б) наночастинки Ag, в) кремнієві нанодрути, г) контакти Ti/Ni, д) структурна модифікація, е) хімічна модифікація (фулерен, графен, ВНТ)

Розпочинався процес виготовлення з хімічного очищення кремнієвих пластин стандартним методом RCA (рис.3.3, а) [43]. Після цього на поверхні кремнієвої пластини вирощувались нанонитки методом метало-стимульованого хімічного травлення (МСХТ). На першому етапі процесу МСХТ здійснюється осадження наночастинок срібла із розчину, виготовленого на основі нанопорошку AgNO_3 та HF. Кількість AgNO_3 в розчині становить 68 мг, а тривалість осадження наночастинок срібла 20 с. На другому етапі процесу МСХТ у розчині на основі перекису водню відбулось вибіркове травлення кремнію під наночастинками Ag. При цьому концентрація H_2O_2 становила 0,8 мл, а тривалість травлення 90 хв. Після завершення МСХТ на поверхні структурованої кремнієвої підкладки досі залишалися наночастинки Ag, тому їх видаляли шляхом занурення у концентровану азотну кислоту (HNO_3) на 1 год [43]. В подальшому масив КНН був структурно модифікований за допомогою кислотного та лужного травника. При дії кислотного травника в масиві КНН утворюються додаткові проміжки між нитками у вигляді нано- та

мікроотворів, тоді як при використанні анізотропного травника змінюється форма самих нанониток, що призводить до утворення загострених або пірамідальних структур. У ході експерименту було використано кислотний травник на основі суміші $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ у співвідношенні 1:4:4, який забезпечував ізотропне травлення поверхні, а також лужний травник, складений з $\text{NaOH}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 2:10:88 [43]. Для забезпечення зняття електричного сигналу на поверхню сенсора наносилися точкові контактні майданчики зі сплаву Ti/Ni , до яких у подальшому припаювали виводи. Осадження контактних майданчиків здійснювали методом електронно-променевого випаровування. Нанесення плівок Ti та Ni проводили у вакуумній камері при тиску 10^{-5} мм рт. ст., напрузі 13 кВ та струмі 120 мА. Тривалість осадження становила 3 хв для титану та 20 хв для нікелю. У даній роботі для виконання хімічної модифікації поверхні масиву кремнієвих нанониток застосовували три типи вуглецевих матеріалів: фулерени (C_{82}) виробництва Materials Modification Inc. (MMI), вуглецеві нанотрубки (MWCNTs) від Jiangsu Xfnano Materials Tech Co. Ltd., а також графен (GR), виготовлений компанією TTN Kharkiv Ltd. Для створення гібридних наноструктур на основі Si нанониток та перерахованих модифікаторів, спочатку порошок модифікатора змішувався з етанолом та піддавався ультразвуковій обробці протягом 40 хв. У результаті обробки утворювався розчин із добре диспергованими частинками модифікатора. Нанесення модифікаторів на підкладку КНН здійснювали методом крапельного нанесення (drop casting technique), який детально описаний у роботі [44].

3.1.3 Поверхнева морфологія модифікованого масиву КНН.

Поверхнева морфологія модифікованого масиву КНН досліджувалась за допомогою СЕМ (сканувальний електронний мікроскоп) VEGA3 TESCAN. Знімки СЕМ наведені на рис. 3.4, а) за різного збільшення, а саме 300х, 1000х, 10000х. На рис.3.4, а) можна бачити темні області у вигляді згустків, що відповідають за шар вуглецевого модифікатора, а світлі області – це просвіти масиву КНН без модифікатора. На рис.3.4, б) та в) використано більше

збільшення на мікроскопі і краще видно поверхню структурно-модифікованого масиву КНН, що являв собою витравлену поверхню зі значними прогалинами між нанонитками. Поперечний розмір (діаметр) нанониток коливався в межах 0.39–0.44 мкм.

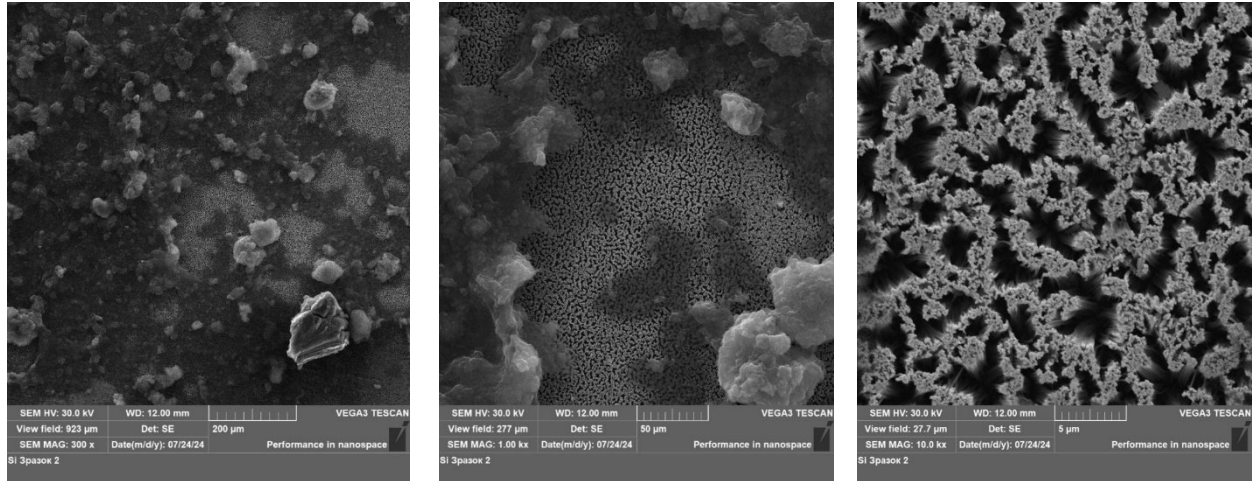
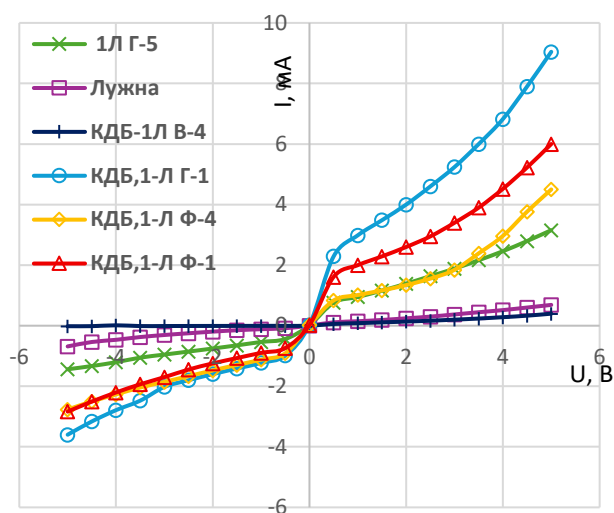


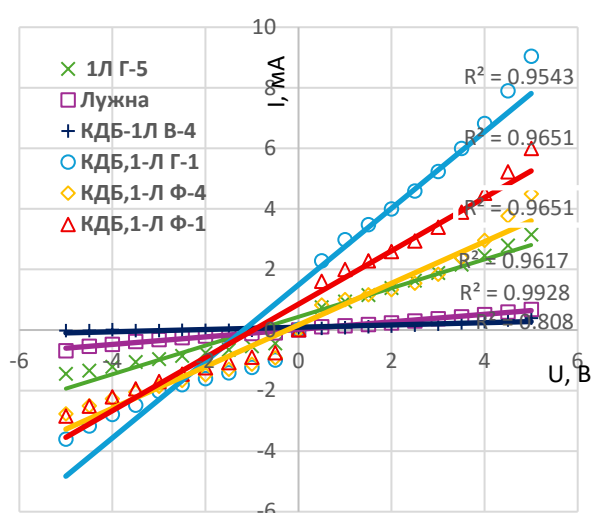
Рисунок 3.4 – СЕМ зображення модифікованої поверхні масиву КНН за різного збільшення: а) у 300 разів, б) у 1000 разів, в) у 10000 разів

3.2 Аналіз електричних характеристик сенсорів подиху

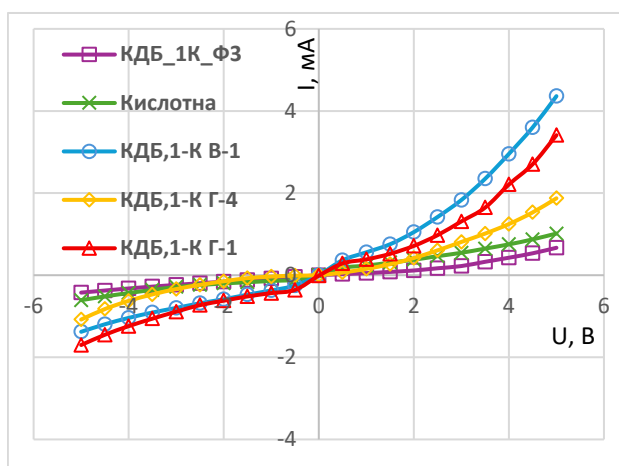
Для вимірювання ВАХ сенсорів було використано наступне вимірювальне обладнання: блок живлення НМ8143 з вбудованим вольтметром та мультиметр Mastech MS8040. Кожен зразок було накрито чорним екраном, для того щоб забезпечити темнові умови вимірювання ВАХ, так як КНН є фоточутливими елементами. Для отриманих зразків були виміряні вольт-амперні характеристики та апроксимовані лінійними залежностями, які наведені на рис. 3.5. З наведених графіків видно, що переважна більшість видів модифікації масиву КНН дещо погіршує лінійність ВАХ.



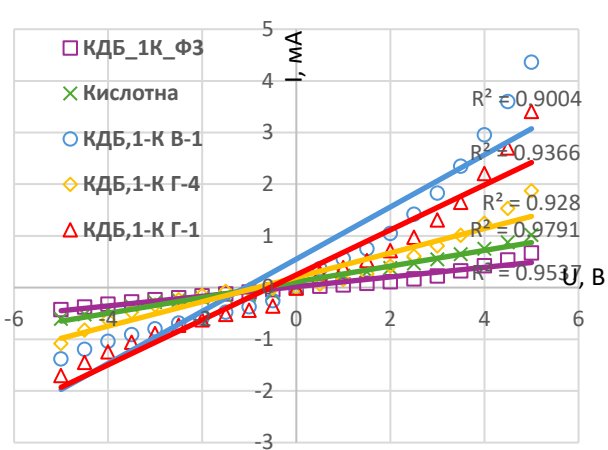
а)



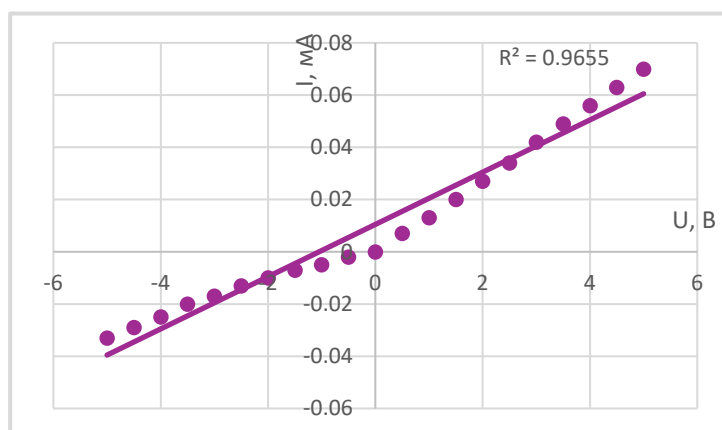
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.5 – Вплив структурної та хімічної модифікації поверхня сенсора подиху на виміряні та апроксимовані ВАХ: а), б) лужна модифікація, в), г) кислотна модифікація, д) без модифікацій

Розглянемо лужно-модифіковані сенсори. Як зображено на рис. 3.5, а), вуглецеві наноматеріали також погіршують лінійність ВАХ. Так, без хімічної модифікації коефіцієнт детермінації становить 0,99, а наявність фулеренів на поверхні дещо погіршує лінійність, але вона ще залишається високою – 0,96. Нанесення графену більше погіршує лінійність кривих – 0,95. Найбільше відхилення ВАХ від лінійної апроксимації спостерігається для ВНТ – 0,8. Слід зазначити, що коефіцієнт детермінації залишається в допустимих межах для графену та фулерену так, що ВАХ можна вважати лінійними, а для ВНТ – графік ВАХ сильно відрізняється від лінійної.

Таблиця 3.1 – Таблиця опорів модифікованих сенсорів подиху

Тип хімічного модифікатора	Без модифікатора	Фулерен, 15 мкл	ВНТ, 5 мкл	Графен, 5 мкл	Графен, 20мкл
Опір, кОм	Кислотна модифікація				
	5,3	17,4	1,9	2,8	4,7
Тип хімічного модифікатора	Без модифікатора	Фулерен, 5 мкл	ВНТ, 20 мкл	Графен, 5 мкл	Графен, 25 мкл
Опір, кОм	Лужна модифікація				
	8,1	0,9	14,7	0,5	1,4

Розглянемо ВАХ кислодно-модифікованих сенсорів. Як видно на рис. 3.5, б), вуглецеві наноматеріали погіршують ступінь лінійності ВАХ. Так, без хімічної модифікації коефіцієнт детермінації становить 0,98 а наявність фулеренів на поверхні дещо підвищує нелінійність, але вона ще залишається високою – 0,95. Нанесення графену більше погіршує лінійність кривих – 0,94. Найбільше відхилення ВАХ від лінійної апроксимації спостерігається для ВНТ – 0,9. Слід зазначити, що коефіцієнт детермінації залишається в допустимих межах так, що ВАХ можна вважати в першому наближенні лінійними. Як видно на рис. 3.5, д), без модифікацій, коефіцієнт детермінації ВАХ зразку без структурної та хімічної модифікації становить 0,96, що є досить високим рівнем. Коефіцієнт детермінації говорить про те, що ВАХ є

лінійною. Опір при 2 В напруги виявився значно більшим, ніж у модифікованих зразків – 74,01 кОм, що в 14 разів більше за опір кислодно-модифікованого зразку і у 9 разів більше за опір лужно-модифікованого зразку.

Відомо, що нанесення вуглецевих наноматеріалів призводить до пасивації поверхні масиву КНН, а отже до зменшення кількості поверхневих дефектів, зростання концентрації вільних носіїв заряду і зменшення опору. Якщо порівняти вплив різних видів модифікаторів, то найбільше зменшення опору резистора викликав графен, що може бути пов'язано з його винятковою електропровідністю. В значній мірі на пасивуючі властивості здійснює концентрація модифікатора на поверхні: чим більшою є концентрація, тим більшим є опір. Така залежність є справедливою для всіх видів модифікаторів. Структурна модифікація в меншій мірі здійснює вплив на опір. Було встановлено, що на кислодно-модифікованій поверхні опір резисторів є більшим після хімічної модифікації.

3.3 Дослідження газочутливих характеристик сенсорів подиху

3.3.1. Методика вимірювання газочутливих характеристик. Ідея експерименту диплому полягала у тому, щоб розробити сенсор подиху, який здатний реєструвати хімічний склад подиху людини. Можливі області використання: пряме призначення – для реєстрації галітозу (неприємний запах з ротової порожнини) або для реєстрації захворювання людини, що супроводжується виділенням певних летких сполук у подиху (біомаркери хвороби). Також важливим завданням є визначення продуктів, які будуть максимально освіжувати подих людини після вживання цільових продуктів.

Принцип дії отриманих сенсорів подиху полягає у зменшенні опору при видиху людини на його робочу поверхню. Зміна опору сенсора пов'язана з явищем хемосорбції летких органічних сполук, вологи та інших газів у подиху людини, що дає змогу аналізувати вміст певних біомаркерів конкретних хвороб людини. Для проведення експерименту було обрано наступні продукти: кава,

часник, анчоуси, нікотин, оскільки вони можуть слугувати екзогенними факторами утворення біомаркерів у ротовій порожнині. Після вживання кави, часнику, солоних анчоусів або нікотину в подиху людини з'являються характерні леткі органічні сполуки, які можуть бути потенційними біомаркерами хвороб. Кава спричиняє появу фурфурилового спирту, 2-метилфурану та піридину, а також сірковмісного тіолу, який може свідчити про інфекційне захворювання ШКТ. Часник викликає утворення сірковмісних сполук, таких як алілмеркаптану, алілметилсульфіду і діалілдисульфід, які відповідають за “часниковий подих”; подібні сірковмісні сполуки (наприклад, метилмеркаптан) можуть слугувати біомаркерами пародонтиту або галітозу. Вживання анчоусів може призводити до появи триметиламіну— ключового ЛОС при триметиламініурії (синдромі запаху риби), а також диметиламіну, анчоуси можуть сприяти появі аміаку у видиху, що може слугувати біомаркером хронічної хвороби нирок. Паління та жування тютюну викликають появу 2,5-диметилфурану, бензолу, нонаналю та метилмеркаптану; з них бензол та нонаналь можуть вказувати на ризик онкопатологій і хронічних легеневих ушкоджень, а метилмеркаптан — на захворювання ясен. Отже, деякі ЛОС у подиху можуть сигналізувати не лише про вживання певних продуктів, а й про метаболічні чи патологічні зміни в організмі.

Для експерименту було протестовано реакцію сенсорів подиху на різні ЛОС, що містяться у таких харчових продуктах як, кава, часник, нікотин, анчоуси, для того, щоб зрозуміти, на скільки може змінитись відгук, і на скільки та чи інша ЛОС може змінити сигнал сенсора. Для тестування учасник експерименту здійснював видих на робочу поверхню сенсора одразу після вживання цільового продукту. Також було проаналізовано, як тестові зразки реагують на подих після дії на ротову порожнину різних освіжувачів (жувальна гумка, евкаліптовий льодяник та зубна паста), для того, щоб визначити, який з них є найефективнішим для видалення ЛОС з ротової порожнини.

До складу вимірювального стенду входила підставка для сенсора, дихальна трубка, LRC-метр East Tester ET4401 та ноутбук з програмним забезпеченням, розробленим на мові Python для зчитування, обробки та збереження сигналу. Вимірювання робочих характеристик сенсорів подиху проводилося шляхом циклічної серії видихів по 3-4 рази через трубку, після вживання цільового продукту (кава, освіжувачі, часник, нікотин, анчоуси). Перед кожним вимірюванням сигналу сенсора на цільовий продукт було здійснено цикл видихів чистого подиху для порівняння з сигналом сенсора після цільового продукту. Після кожного вимірювання, ротова порожнина очищалась за допомогою зубної пастки. Для експерименту було обрано 12 сенсорів з різними умовами структурної та хімічної модифікації робочої поверхні сенсора, які було протестовано за наступних умов: температура приміщення 15-20°C, відносна вологість 50-60%. В межах одного зразку було дотримано однакових умов.

3.3.2. Вплив структурної та хімічної модифікації на чутливість сенсорів подиху до кави. В роботі досліджувався вплив структурної модифікації (кислотне травлення та лужне травлення) та хімічної модифікації (графен, фулерен, ВНТ) поверхні сенсора подиху на його чутливість до кави. Для всіх сенсорів подиху були виміряні динамічні криві відгуку при звичайному подиху людини та подиху тієї ж людини після вживання кави. Виміряні криві наведені на рис.3.6-рис.3.12.

Динамічна крива відгуку являє собою залежність опору сенсора від часу під час видиху людини (адсорбція) та відновлення сенсора (десорбція). При цьому мінімуми на кривих відповідають за видих людини на робочу поверхню сенсора, а максимуми – за відновлення сенсора до початкового значення.

Для оцінки чутливості сенсорів до присутності в подиху людини ароматичних слідів кави було розраховано відгук сенсора на звичайний подих та подих після вживання кави. Оскільки під час вимірювань має місце певний розкид у величині сигналу, що пов'язаний з відхиленнями сили подиху людини під час серії видихів, було здійснено розрахунок усередненого значення

відгуку як для звичайного подиху, так і подиху після вживання кави. Результати розрахунків відгуку наведено у табл.3.2-3.9.

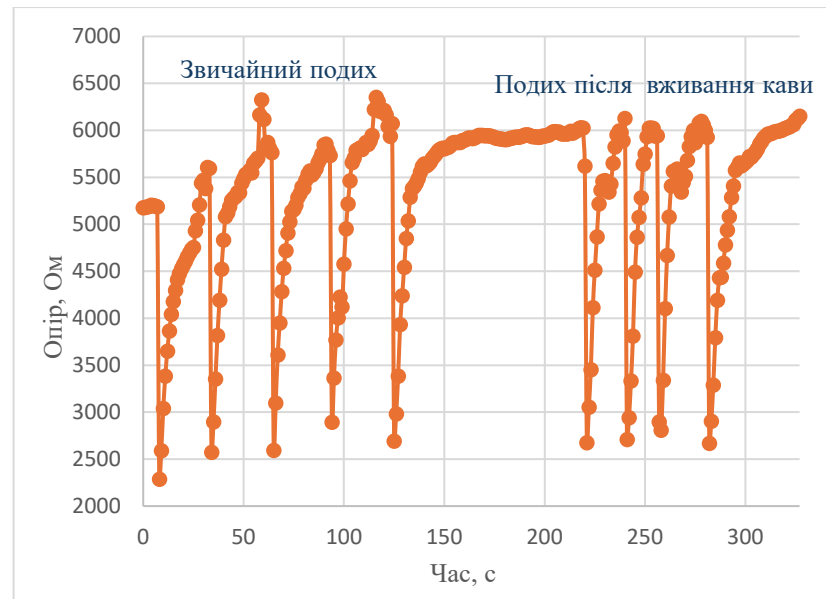


Рисунок 3.6 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.2 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,26	2,17	2,22	1,9	2,1
Кава	2,25	2,26	2,11	2,27	2,2
Жувальна гумка	2,41	2,44	2,5	2,56	2,5
Льодяник з евкаліптом	2,46	2,36	2,39	2,3	2,4
Паста	2,1	2,33	2,21	2,3	2,2

З рис.3.6 видно, що даний сенсор дає невеликий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 5%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Однак величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

З рис.3.7 видно, що даний сенсор дає відчутний приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 10%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Величина чутливості до подиху людини в цілому

є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 1,9 рази.

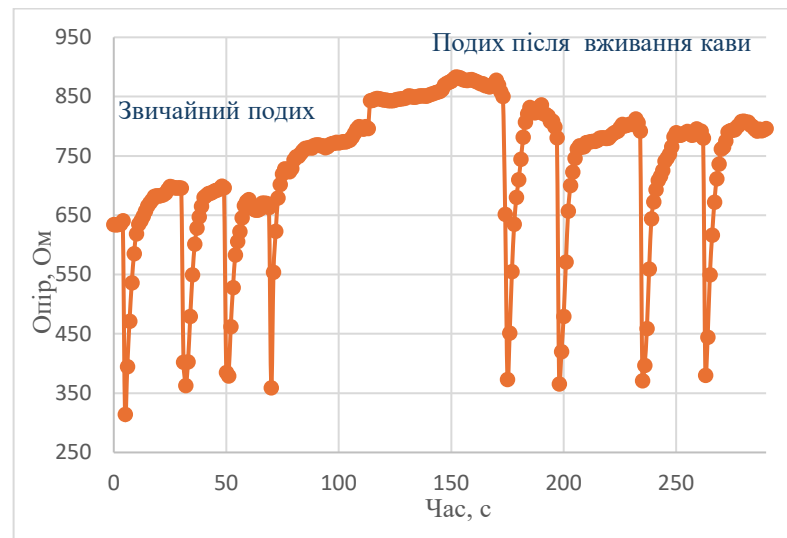


Рисунок 3.7 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.3 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2	1,9	1,8	1,8	1,9
Кава	2,3	2,1	2,1	2	2,1
Жувальна гумка	2	2,2	2,2	2,4	2,2
Льодяник з евкаліптом	2,4	2,2	2,4	2,4	2,3
Паста	2	2	2,2	2,3	2,1

З рис.3.8 видно, що даний сенсор дає дуже високий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 23%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,2 рази.

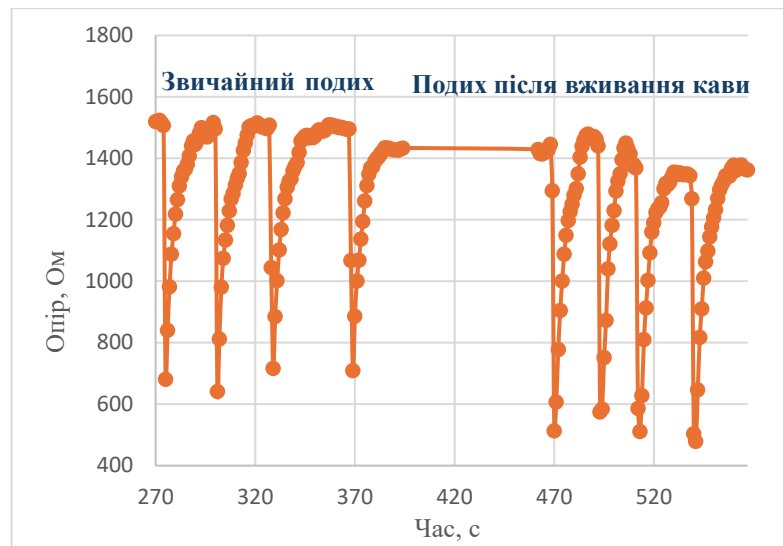


Рисунок 3.8 – Динамічна крива відгуку лужно модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.4 – Зміна відгуку лужно модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,22	2,33	2,1	2,1	2,2
Кава	2,82	2,5	2,67	2,8	2,7
Жувальна гумка	1,7	2,3	1,7	1,7	1,85
Льодяник з евкаліптом	1,8	2	2,1	-	1,96
Паста	2	2,5	2	1,95	2,1

З рис.3.9 видно, що даний сенсор не дає приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Проте, величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,4 рази.

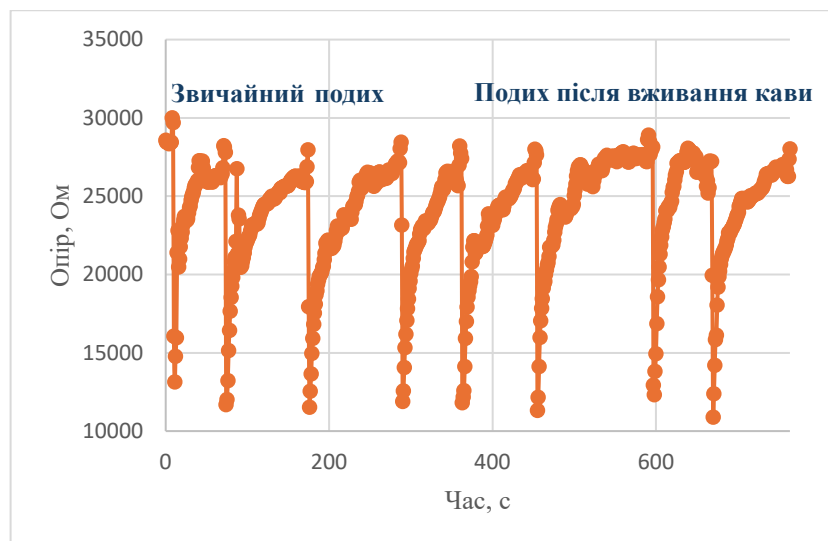


Рисунок 3.9 – Динамічна крива відгуку лужно модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.5 – Зміна відгуку модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,3	2,4	2,4	2,3	2,4
Кава	2,3	2,4	2,3	2,5	2,4
Жувальна гумка	2,5	2,5	2,6	2,4	2,5
Паста	2,5	2,4	2,4	-	2,4

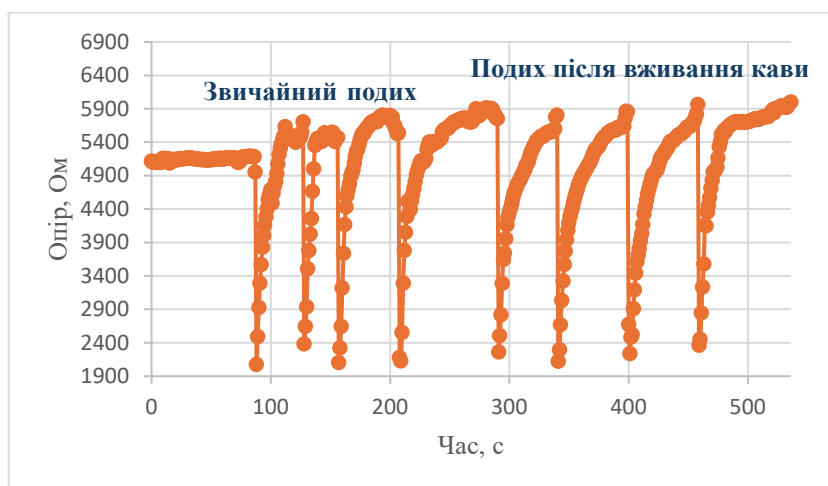


Рисунок 3.10 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.6 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,5	2,4	2,6	2,6	2,5
Кава	2,5	2,7	2,6	2,5	2,6
Жувальна гумка	2,5	2,3	2,3	2,5	2,4
Льодяник з евкаліптом	2,7	2,5	2,6	2,3	2,5
Паста	2,3	2,6	2,3	2,6	2,45

З рис.3.10 видно, що даний сенсор дає невеликий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 4%. Тому даний прилад відноситься до малочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Однак величина чутливості до подиху людини є максимальною, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,5 рази.

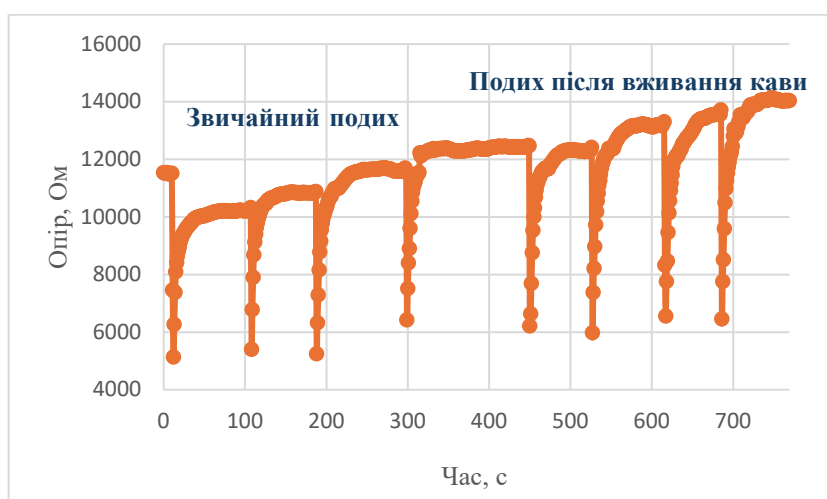


Рисунок 3.11 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

З рис.3.11 видно, що даний сенсор дає невеликий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 2,5%. Тому даний прилад відноситься до малочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Однак величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

Таблиця 3.7 – Зміна відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,24	1,91	2,1	1,8	2
Кава	2	2,1	2	2,1	2,05
Жувальна гумка	2	1,9	2,2	2,2	2,1
Льодяник з евкаліптом	2,4	2	2	2,1	2,1
Паста	2,1	1,9	2,2	2,2	2,1

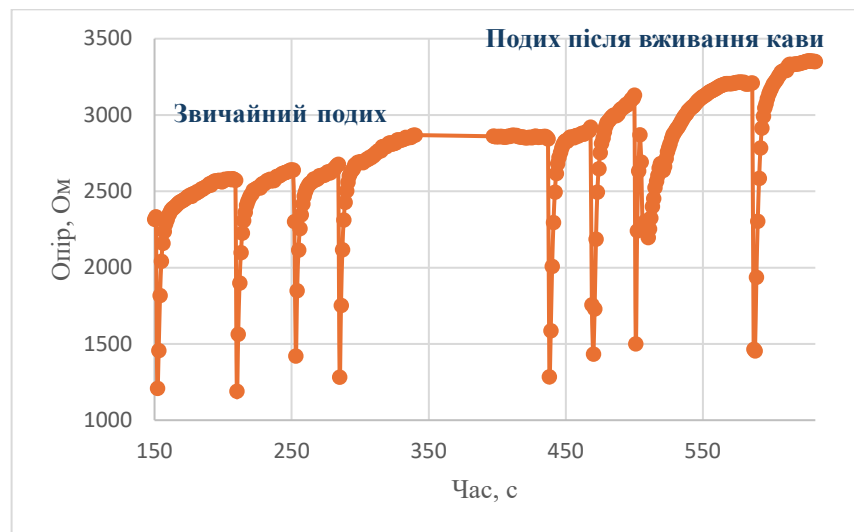


Рисунок 3.12 – Динамічна крива відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.8 – Зміна відгуку кислотного модифікованого-сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,9	2,2	1,8	2,1	2
Кава	2,2	2	2,1	2,21	2,1
Жувальна гумка	2,6	2,5	2,7	2,5	2,6
Льодяник з евкаліптом	2,9	2,5	2,6	2,3	2,6
Паста	2,2	2,1	2,3	2,2	2,2

З рис.3.12 видно, що даний сенсор дає невеликий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 5%. Тому даний прилад відноситься до малочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Однак величина чутливості до подиху людини в цілому є

досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

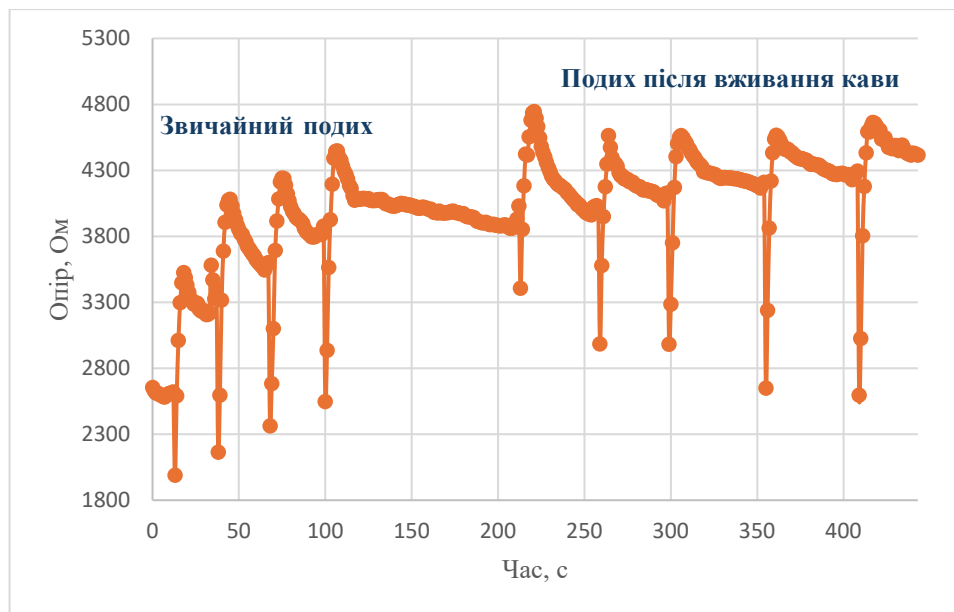


Рисунок 3.13 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання кави

Таблиця 3.9 – Зміна відгуку модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,3	1,5	1,5	1,5	1,45
Кава	1,3	1,4	1,6	1,65	1,5
Жувальна гумка	1,4	1,5	1,6	1,5	1,5
Льодяник з евкаліптом	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5
Паста	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5

З рис.3.13 видно, що даний сенсор дає невеликий приріст відгуку в результаті подиху після кави: відносна зміна відгуку становить 3,4%. Тому даний прилад відноситься до малочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання кави. Однак величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази. Для зразків сенсора без хімічної модифікації має місце слабка розрізненість сигналу до кави (4-5%) для обох видів структурної модифікації. Однак якщо порівняти попарно зміну відгуку при видиху після вживання кави, то зміна сигналу буде дещо вищою для сенсорів з лужною

модифікацією. Хімічна модифікація поверхні сенсора зі структурною модифікацією призводить як до погіршення селективності до кави, так і покращення в залежності від виду модифікатора. Так, нанесення на поверхню сенсора ВНТ робить сенсор нечутливим до кави і зменшує загальну чутливість до подиху. Нанесення фулеренів призводить до покращення реакції сенсора на наявність залишків кави у подиху (до 10 %). Однак найбільшу селективність продемонстрував зразок сенсора з додаванням графену на лужно-модифіковану поверхню (до 23%).

3.3.3. Вплив структурної та хімічної модифікації на чутливість сенсорів подиху до освіжувачів (жувальна гумка, льодяник, зубна паста).

В роботі досліджувався вплив освіжувачів подиху (жувальна гумка, льодяник, зубна паста) на сенсори з структурною модифікацією (кислотне травлення та лужне травлення) та хімічною модифікацією (графен, фулерен, ВНТ).

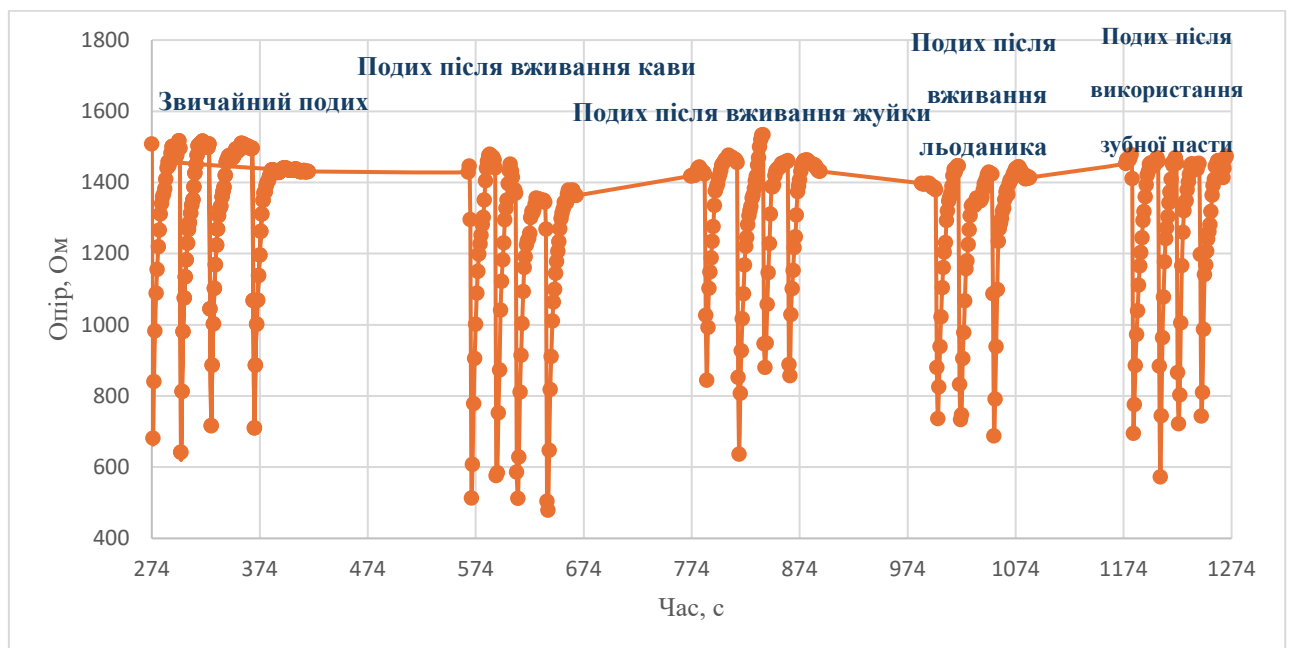


Рисунок 3.14 – Суміщена динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-1)

Для всіх сенсорів подиху були виміряні динамічні криві відгуку при звичайному подиху людини, подиху тієї ж людини після вживання кави та подиху після вживання освіжувачів для визначення якості освіження подиху кожним з них. Для оцінки зміни чутливості сенсорів до освіжувачів подиху людини було розраховано відгук сенсора на звичайний подих, подих після

вживання кави та подих після вживання освіжувачів. Оскільки під час вимірювань має місце певний розкид у величині сигналу, що пов'язаний з відхиленнями сили подиху людини під час серії видихів, було здійснено розрахунок усередненого значення відгуку як для звичайного подиху, так і для усіх інших подихів. Результати розрахунків відгуку сенсора наведено у табл.3.2-3.9. Візьмемо у якості прикладу рис. 3.14 та дані з табл. 3.2. Помітно, що після використання жуйки відгук зменшується порівняно з подихом з кавою, тобто має місце освіження. Слід зауважити, що для даного зразку має місце зменшення відгуку сенсора на 16% від початкового відгуку на звичайний подих. Загалом жувальна гумка здійснює освіжаючий вплив на чутливі сенсори, а в інших сенсорах має місце невелике зростання сигналу до 5%, що може бути обумовлено реакцією цих сенсорів на вміст ментолу. Після вживання льодяника з евкаліптом та ментолом сигнал зазвичай дещо збільшується, що свідчить про селективну реакцію сенсора на евкаліпт. Зазвичай реакція на евкаліпт проявляється на високочутливих зразках (до 10%). У свою чергу зубна паста максимально освіжає подих, наближаючи сигнал сенсора до його початкового сигналу під час чистого подиху (зміна сигналу до 5%). Освіження повітря не спостерігається на максимально не селективних зразках.

3.3.4. Вплив структурної та хімічної модифікації на чутливість сенсорів подиху до анчоусів. В роботі досліджувався вплив структурної модифікації (кислотне травлення та лужне травлення) та хімічної модифікації (графен, фулерен, ВНТ) поверхні сенсора подиху на його чутливість до анчоусів. Для всіх сенсорів подиху були виміряні динамічні криві відгуку при звичайному подиху людини та подиху тієї ж людини після вживання анчоусів. Виміряні криві наведені на рис.3.15-рис.3.22.

Для оцінки чутливості сенсорів до присутності в подиху людини ароматичних слідів анчоусів було розраховано відгук сенсора на звичайний подих та подих після вживання анчоусів. Оскільки під час вимірювань має місце певний розкид у величині сигналу, що пов'язаний з відхиленнями сили

подиху людини під час серії видихів, було здійснено розрахунок усередненого значення відгуку як для звичайного подиху, так і подиху після вживання анчоусів. Результати розрахунків відгуку сенсора наведено у табл.3.10-3.17

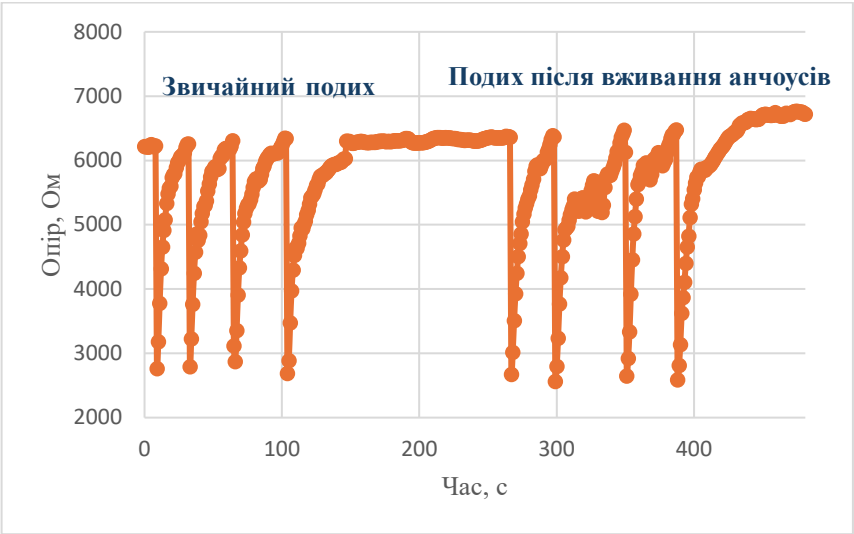


Рисунок 3.15 — Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

Таблиця 3.10— Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,26	2,17	2,44	1,9	2,2
анчоуси	2,25	2,26	2,11	2,27	2,2

З рис.3.15 видно, що даний зразок не дає приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Однак величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,2 рази.

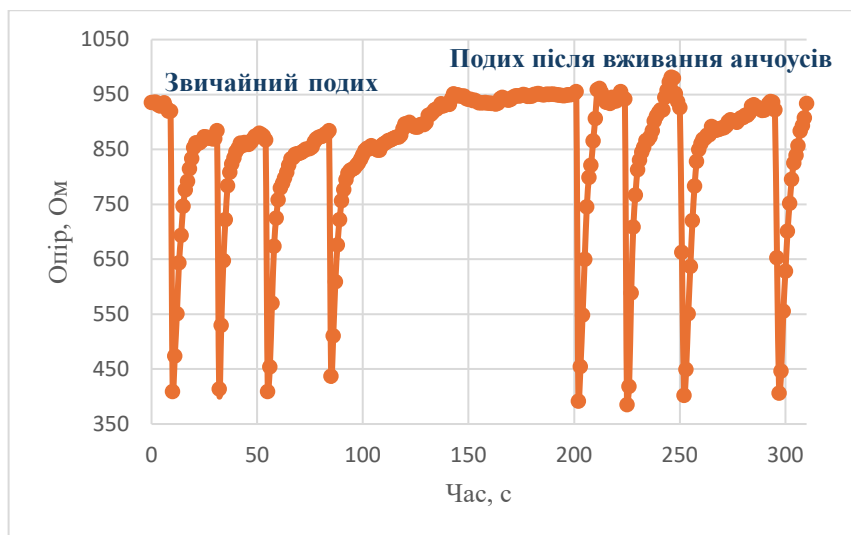


Рисунок 3.16 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

Таблиця 3.11 – Зміна відгуку модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,25	2,14	2,12	2	2,13
Анчоуси	2,44	2,44	2,3	2,27	2,36

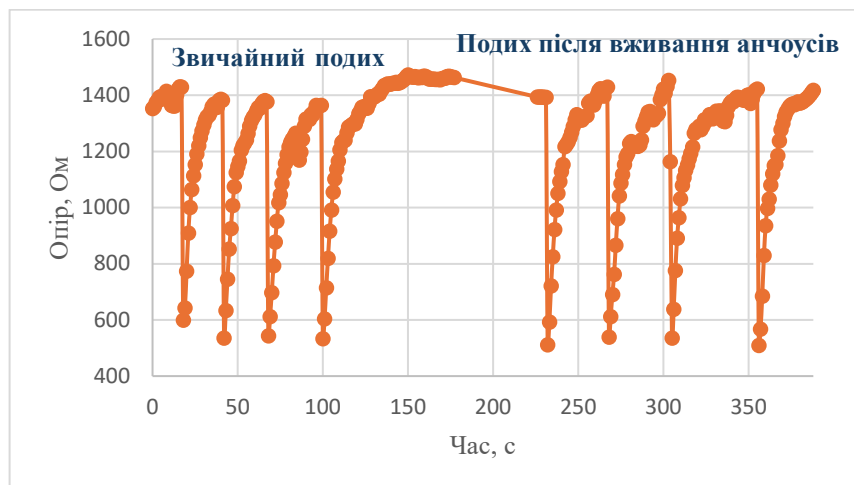


Рисунок 3.17 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

З рис.3.16 видно, що даний сенсор дає великий приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 11%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу

подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,13 рази.

Таблиця 3.12— Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,4	2,6	2,5	2,5	2,5
Анчоуси	2,7	2,6	2,7	2,8	2,7

З рис.3.17 видно, що даний сенсор дає середній приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 8%. Тому даний прилад відноситься до чутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,5 рази.

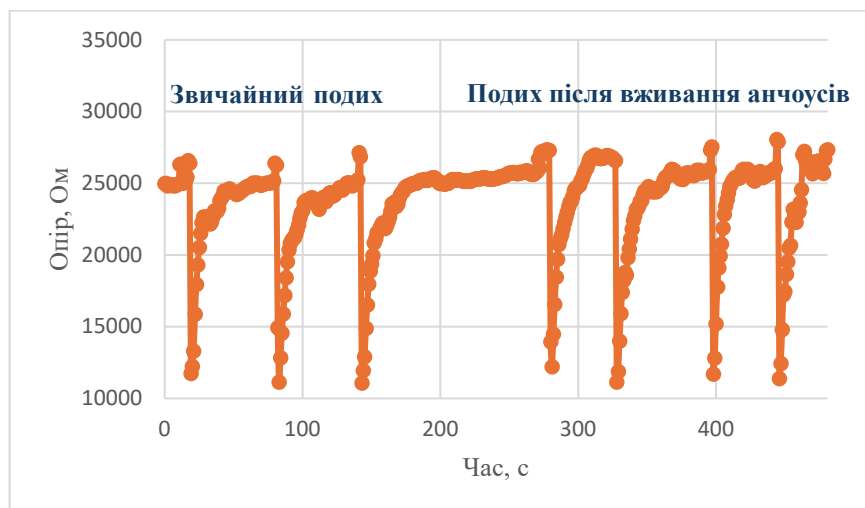


Рисунок 3.18 — Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

З рис.3.18 видно, що даний сенсор дає дуже мале зменшення відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 0,4%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є

досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,35 рази.

Таблиця 3.13 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,25	2,4	2,4	-	2,35
анчоуси	2,23	2,4	2,3	2,44	2,34

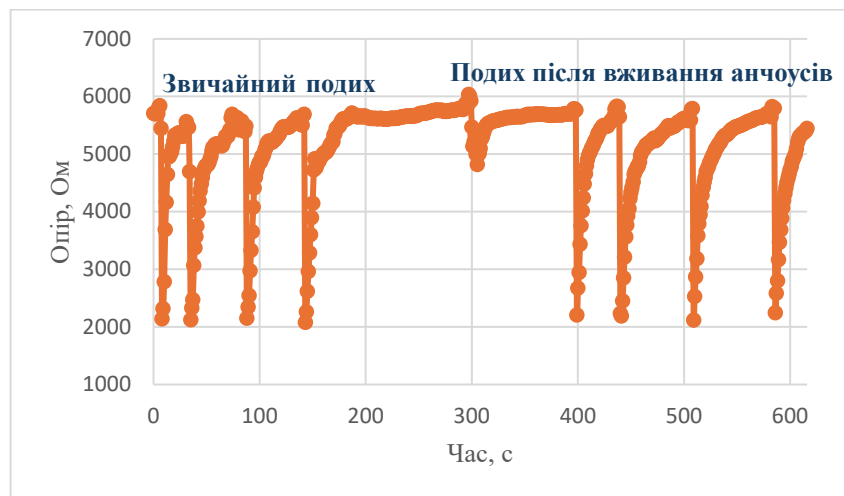


Рисунок 3.19 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

Таблиця 3.14 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,7	2,6	2,5	2,7	2,6
Анчоуси	2,6	2,7	2,7	2,6	2,7

З рис.3.19 видно, що даний сенсор дає низький приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 4%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,6 рази.

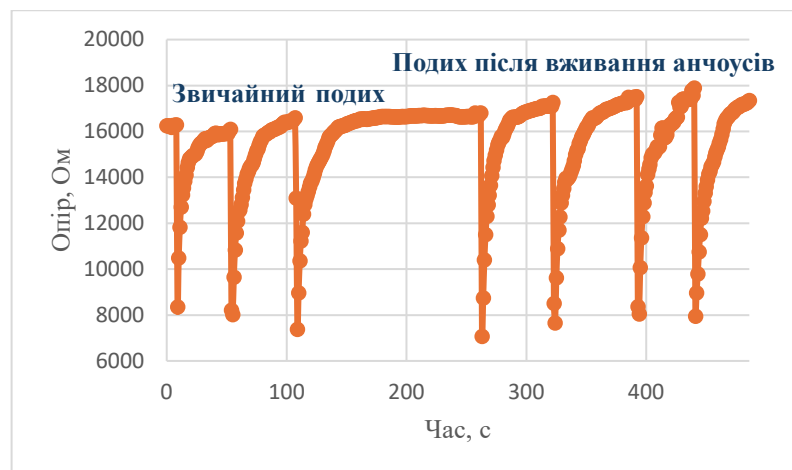


Рисунок 3.20 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

Таблиця 3.15 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,9	2	2,25	-	2,05
Анчоуси	2,38	2,23	2,17	2,25	2,26

З рис.3.20 видно, що даний сенсор дає високий приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 10%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

Таблиця 3.16 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,1	2,4	2,1	2,4	2,25
анчоуси	2,5	2,4	2,2	2,5	2,4

З рис.3.21 видно, що даний сенсор дає низький приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 6,6%. Тому

даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є досить великою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,25 рази.

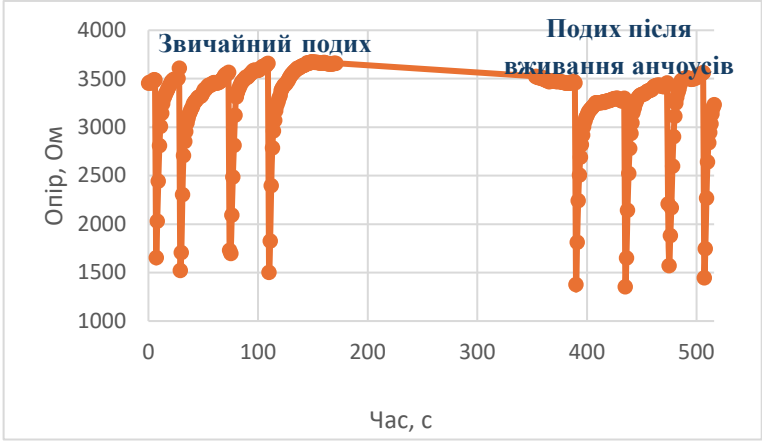


Рисунок 3.21 — Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

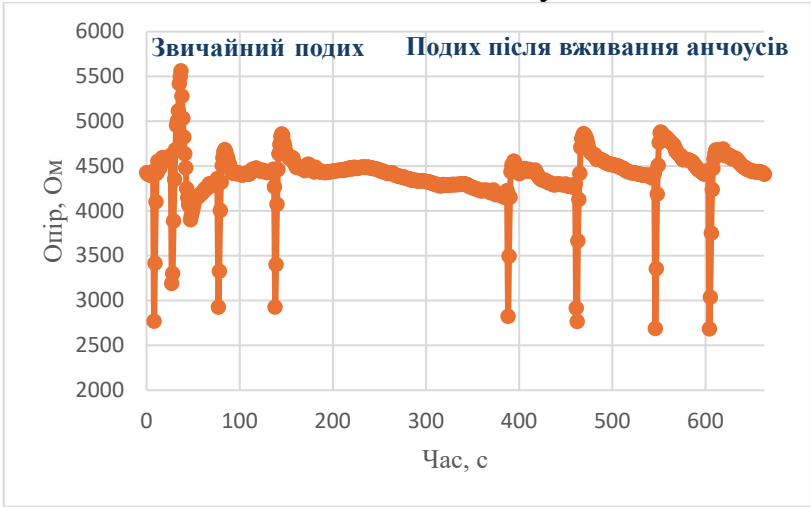


Рисунок 3.22 — Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання анчоусів

Таблиця 3.17 — Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, В-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,6	1,4	1,5	1,5	1,5
анчоуси	1,5	1,5	1,6	1,6	1,55

З рис.3.22 видно, що даний сенсор дає дуже низький приріст відгуку в результаті подиху після анчоусів: відносна зміна відгуку становить 3,3%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання анчоусів. Величина чутливості до подиху людини в цілому є меншою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 1,5 рази.

Структурно-модифіковані сенсори без хімічної модифікації показують дуже низьку селективність до подиху після вживання анчоусів, зокрема лужно-модифікований сенсор взагалі не реагує на наявність ароматичних слідів анчоусів, а кислотно модифікований демонструє незначну зміну сигналу(4%).

Сенсори, модифіковані фулереном, максимально покращують відгук на подих після вживання анчоусів як на кислотно-, так і на лужно-модифікованих сенсорах (10-11%). Якщо порівняти попарно зміну відгуку при видиху після вживання анчоусів на сенсори з лужною модифікацією, то зміна сигналу буде дещо вищою. Додавання графену трохи підвищує селективність обох структурно модифікованих сенсорів (8% для лужного, 6,6% для кислотного) проте селективність все ще залишається посередньою. Вибірковість при додаванні ВНТ є надзвичайно низькою, зміна сигналу для обох сенсорів лише на 0,4%, що можна вважати відсутністю селективності до подиху після вживання анчоусів. Також необхідно зазначити, що ВНТ в обох випадках зменшує відгук сенсорів з 2 до 1,5 разів.

3.3.5. Вплив структурної та хімічної модифікації на чутливість сенсорів подиху до часнику. В роботі досліджувався вплив структурної модифікації (кислотне травлення та лужне травлення) та хімічної модифікації (графен, фулерен, ВНТ) поверхні сенсора подиху на його чутливість до подиху після вживання часнику. Для всіх сенсорів подиху були виміряні динамічні криві відгуку при звичайному подиху людини та подиху тієї ж людини після вживання часнику. Виміряні криві наведені на рис.3.23-рис.3.30.

Для оцінки чутливості сенсорів до присутності в подиху людини ароматичних слідів часнику було розраховано відгук сенсора на звичайний

подих та подих після вживання часнику. Оскільки під час вимірювань має місце певний розкид у величині сигналу, що пов'язаний з відхиленнями сили подиху людини під час серії видихів, було здійснено розрахунок усередненого значення відгуку як для звичайного подиху, так і подиху після вживання часнику. Результати розрахунків відгуку сенсора наведено у табл.3.18-3.25.

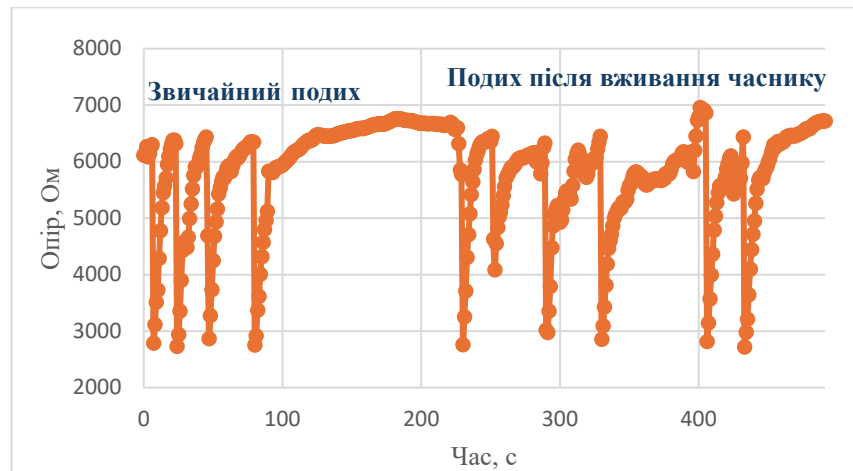


Рисунок 3.23— Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.18 — Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,26	2,31	2,24	2,3	2,3
часник	2,4	2,13	2,22	2,44	2,3

З рис.3.23 видно, що даний сенсор не дає приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в цілому є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,3 рази.

З рис.3.24 видно, що даний сенсор дає приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 8%. Тому даний прилад відноситься до чутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в цілому є високою,

а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,17 рази.

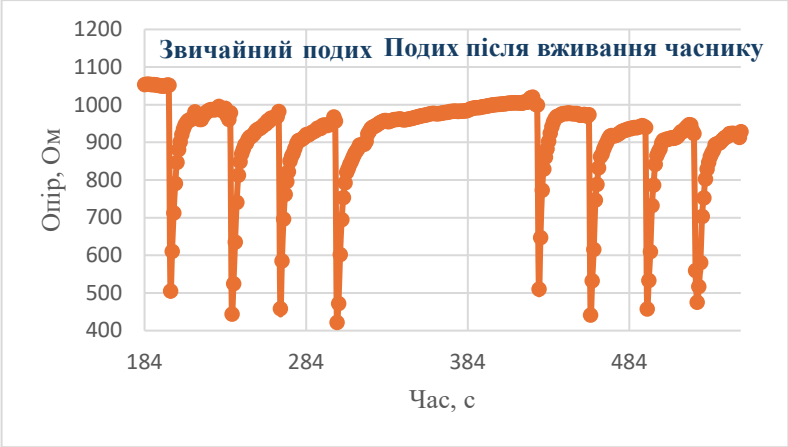


Рисунок 3.24 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.19 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,1	2,2	2,1	2,27	2,17
Часник	1,96	2,21	2,1	1,94	2

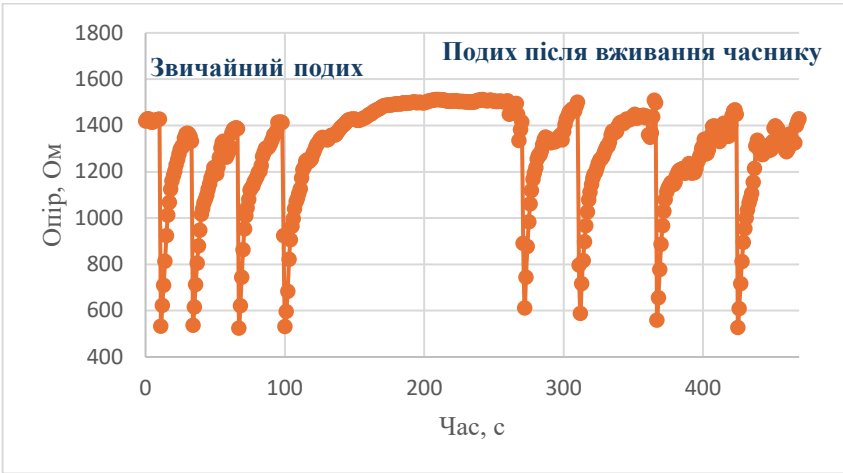


Рисунок 3.25 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.20 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,7	2,5	2,6	2,6	2,6
Часник	2,3	2,5	2,7	2,7	2,6

З рис.3.25 видно, що даний сенсор не дає приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в цілому є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,6 рази.

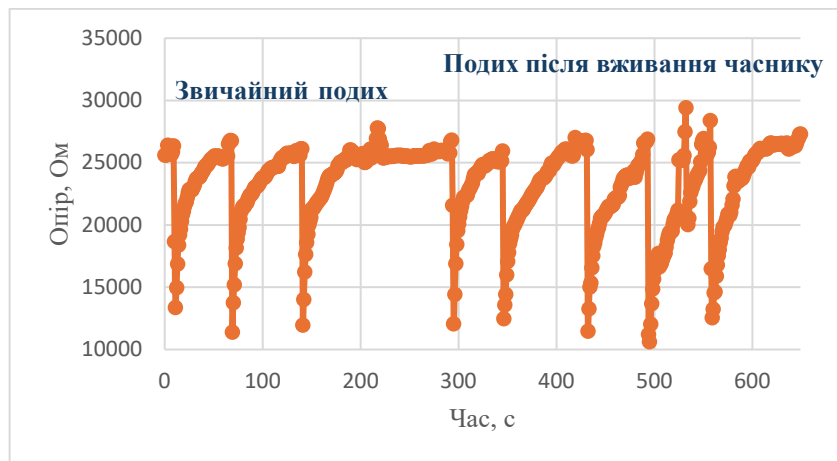


Рисунок 3.26 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.21 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2	2,35	2,2	-	2,2
часник	2,21	2,1	2,3	2,53	2,3

З рис.3.26 видно, що даний сенсор дає низький приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 4,6%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу

подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в цілому є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,2 рази.

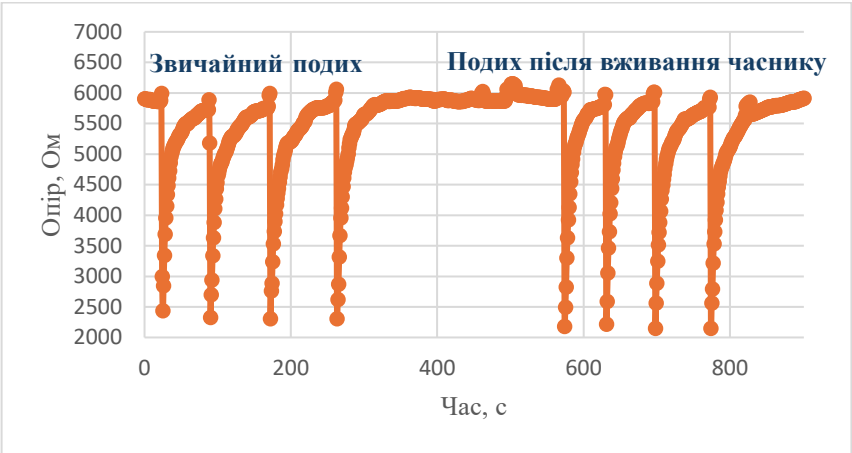


Рисунок 3.27 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.22 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,5	2,5	2,6	2,6	2,5
Часник	2,8	2,7	2,8	2,8	2,8

З рис.3.27 видно, що даний сенсор дає високий приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 12%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,5 рази.

Таблиця 3.23 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-3)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,2	2,2	2,2	-	2,2
Нікотин	2,3	2,3	2,1	-	2,2

З рис.3.28 видно, що даний сенсор не дає приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,2 рази.

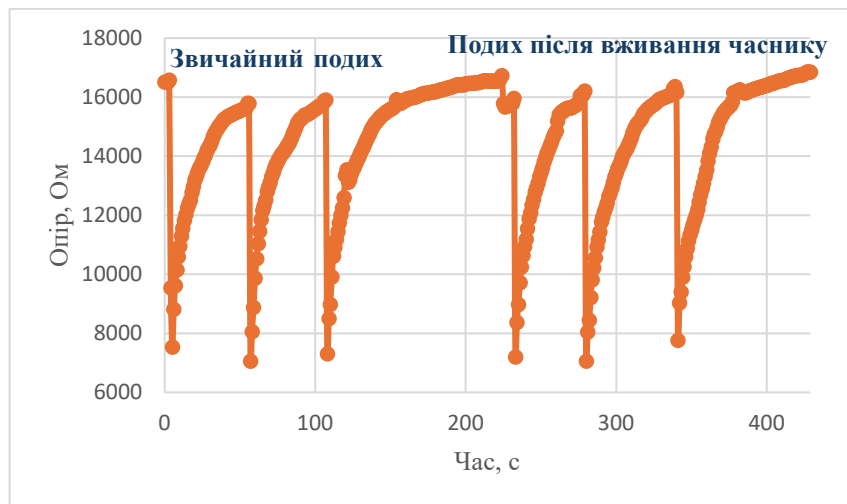


Рисунок 3.28 — Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

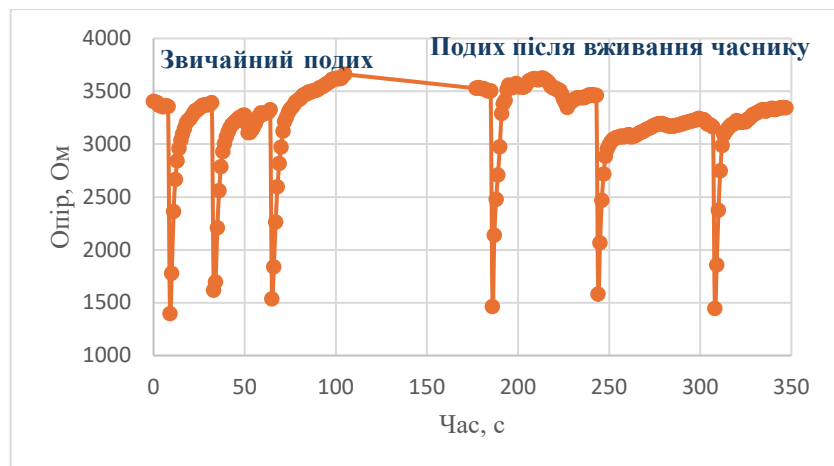


Рисунок 3.29 — Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

З рис.3.29 видно, що даний сенсор дає дуже малий приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 1,3%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху

після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,23 рази.

Таблиця 3.24 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,4	2,1	2,2	-	2,23
Часник	2,4	2,2	2,2	-	2,26

З рис.3.29 видно, що даний сенсор дає дуже малий приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 1,3%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,23 рази.

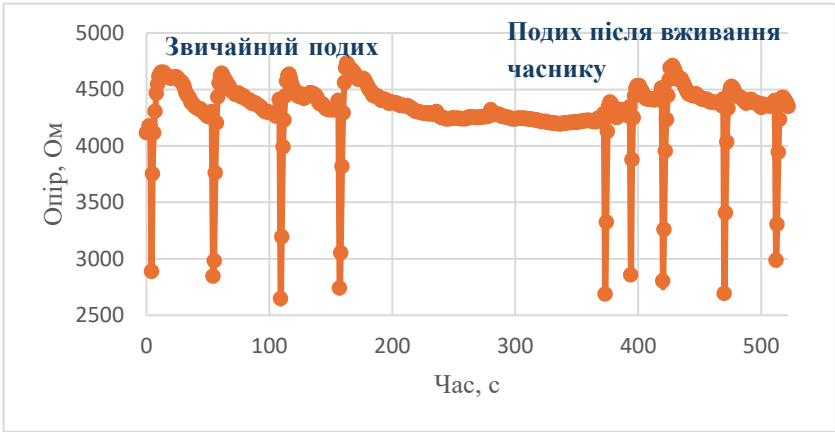


Рисунок 3.30 – Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання часнику

Таблиця 3.25 – Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5
Часник	1,6	1,5	1,6	1,6	1,6

З рис.3.30 видно, що даний сенсор дає малий приріст відгуку в результаті подиху після часнику: відносна зміна відгуку становить 6%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання часнику. Також знизилась величина чутливості до подиху людини, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 1,5 рази. Кислотно-модифікований зразок без хімічної модифікації показав найкращу селективність до ароматичних слідів часнику (12%), у той час як лужно-модифікований сенсор не показав селективності взагалі. Сенсори хімічно-модифіковані фулереном показали поганий результат, кислотно-модифікований сенсор з додаванням фулерену не показав зміни сигналу зовсім, у той час як лужно-модифікований показав зниження відгуку на 8% відносно звичайного подиху. Графен демонструє найгірший результат, так як лужно-модифікований сенсор з вмістом графену не демонструє селективність взагалі, а селективність кислотно-модифікованого сенсора після додавання графену значно зменшується (з 12% до 1,3%). Модифікація вуглецевими нанотрубками підвищує зміну сигналу лужно-модифікованого сенсора на 4,5%, проте зменшує зміну сигналу кислотно-модифікованого сенсора на 6%, що робить поганою селективність сенсорів з додаванням ВНТ.

3.3.6. Вплив структурної та хімічної модифікації на чутливість сенсорів подиху до нікотину. В роботі досліджувався вплив структурної модифікації (кислотне травлення та лужне травлення) та хімічної модифікації (графен, фулерен, ВНТ) поверхні сенсора подиху на його чутливість до подиху після вживання нікотину. Для всіх сенсорів подиху були виміряні динамічні криві відгуку при звичайному подиху людини та подиху тієї ж людини після вживання нікотину. Виміряні криві наведені на рис.3.30-рис.3.38.

Для оцінки чутливості сенсорів до присутності в подиху людини ароматичних слідів нікотину було розраховано відгук сенсора на звичайний подих та подих після вживання нікотину. Оскільки під час вимірювань має місце певний розкид у величині сигналу, що пов'язаний з відхиленнями сили подиху людини під час серії видихів, було здійснено розрахунок усередненого

значення відгуку як для звичайного подиху, так і подиху після вживання нікотину. Результати розрахунків відгуку сенсора наведено у табл.3.26-3.33.

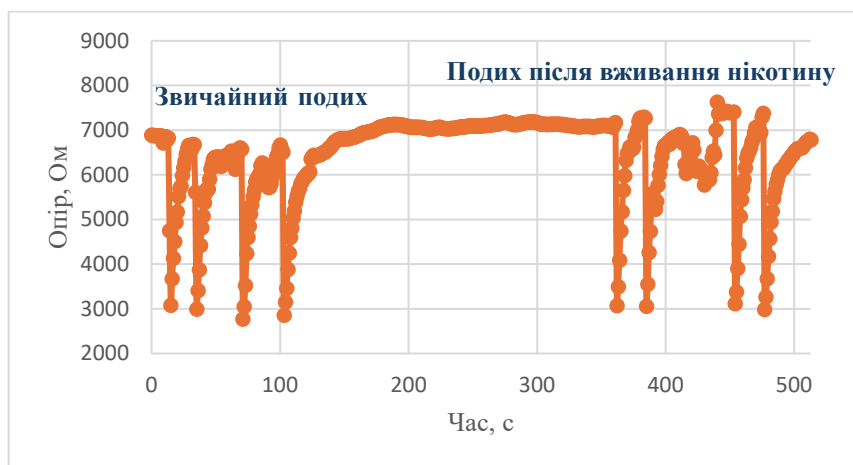


Рисунок 3.31— Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.26 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора (КДБ-1, Л)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,21	2,22	2,4	2,27	2,27
нікотин	2,33	2,38	2,4	2,47	2,4

З рис.3.31 видно, що даний сенсор дає малий приріст відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 5,7%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,27 рази.

Таблиця 3.27 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,3	2,3	1,9	2,14	2,16
нікотин	2,25	2,31	2,3	2,37	2,31

З рис.3.32 видно, що даний сенсор дає приріст відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 7%. Тому даний прилад відноситься до чутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,16 рази.

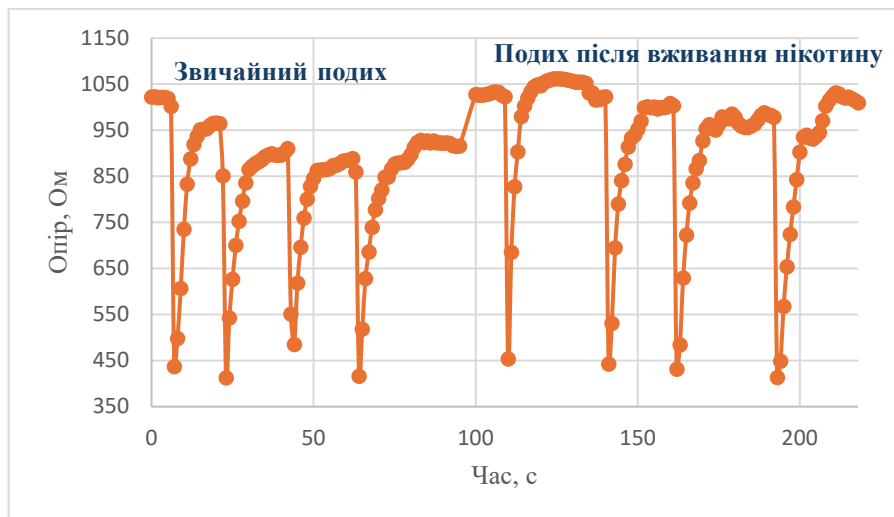


Рисунок 3.32 — Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, Л, Ф-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

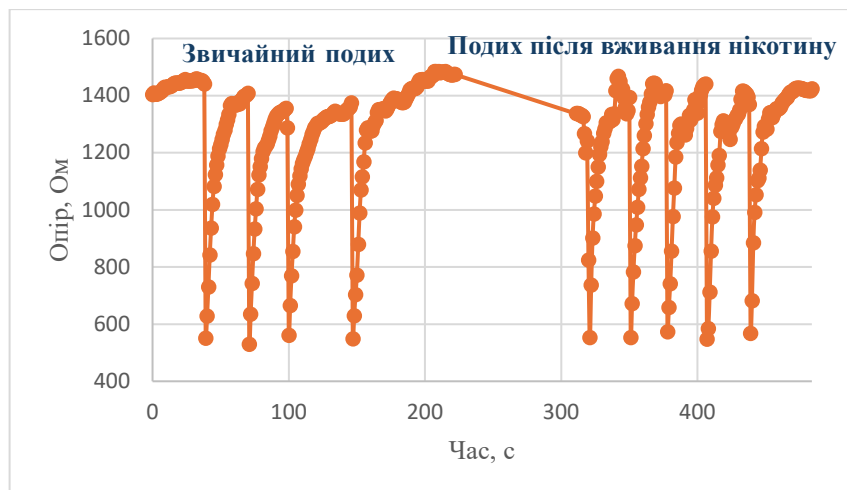


Рисунок 3.33— Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.28 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, Л, Г-5)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,6	2,7	2,4	2,5	2,6
Нікотин	2,4	2,5	2,5	2,6	2,5

З рис.3.33 видно, що даний сенсор дає мале зниження відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 3,8%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини в є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,6 рази.

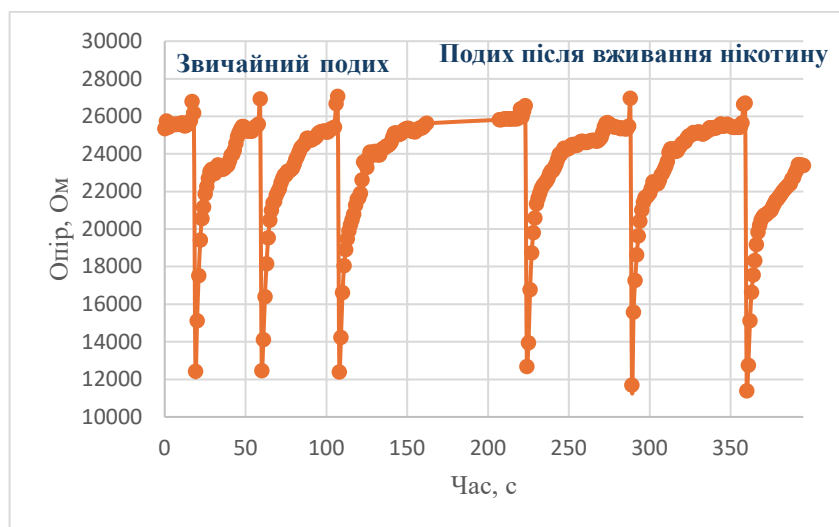


Рисунок 3.34 – Динамічна крива відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.29 – Зміна відгуку лужно-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, Л, В-4)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,1	2,2	2,15	-	2,15
нікотин	2,1	2,3	2,34	-	2,24

З рис.3.34 видно, що даний сенсор дає дуже малий приріст відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 4%. Тому

даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,15 рази.

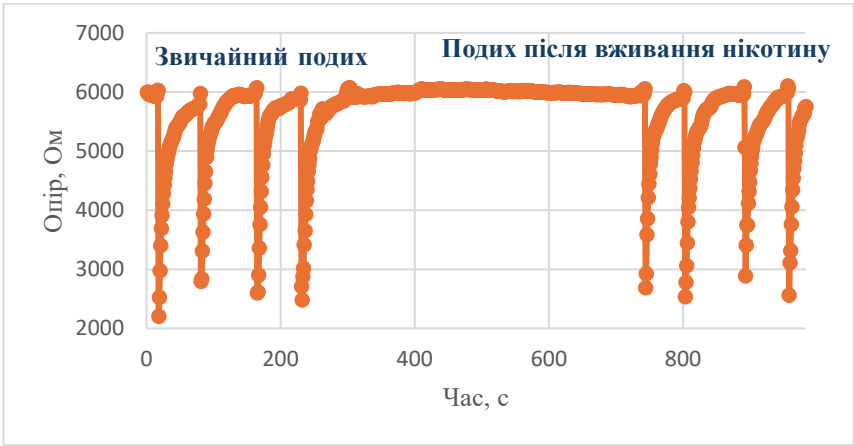


Рисунок 3.35 — Динамічна крива відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.30 — Зміна відгуку кислотно-модифікованого сенсора (КДБ-1, К)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,7	2,1	2,3	2,4	2,4
Нікотин	2,2	2,4	2,1	2,4	2,3

З рис.3.35 видно, що даний сенсор дає дуже мале зниження відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 4%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2,4 рази.

З рис.3.36 видно, що даний сенсор дає високий приріст відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 10%. Тому даний прилад відноситься до високочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини є

високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

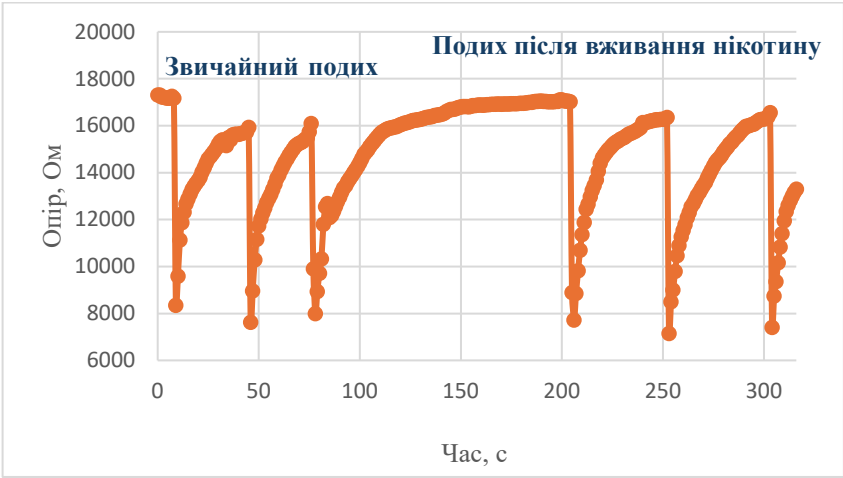


Рисунок 3.36 – Динамічна крива відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.31 – Зміна відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням фулеренів (КДБ-1, К, Ф-3)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сер.}}{R_2}$
Подих	2	2,1	2	-	2
Нікотин	2,2	2,3	2,2	-	2,2

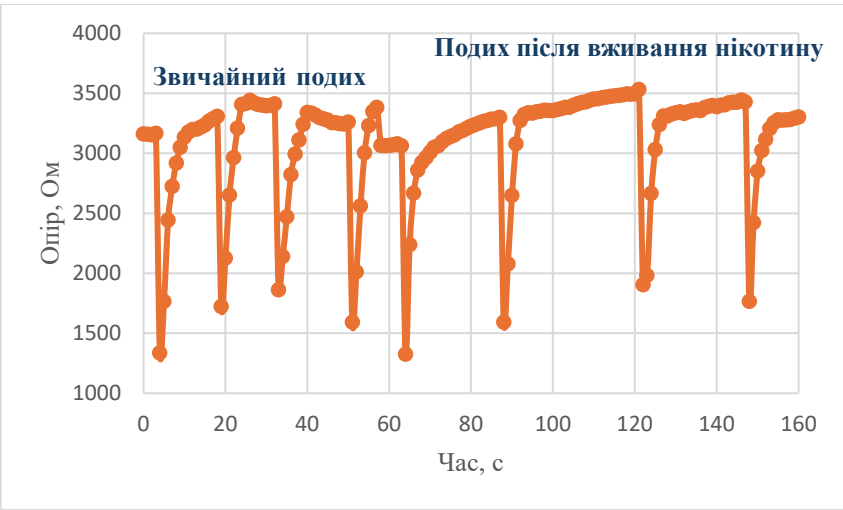


Рисунок 3.37 – Динамічна крива відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.32 – Зміна відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням графену (КДБ-1, К, Г-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	2,4	1,9	1,8	2	2
Нікотин	2,3	2,1	1,3	1,9	1,9

З рис.3.37 видно, що даний сенсор дає мале зменшення відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 5%. Тому даний прилад відноситься до низькочутливої групи сенсорів для аналізу подиху після вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини є високою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 2 рази.

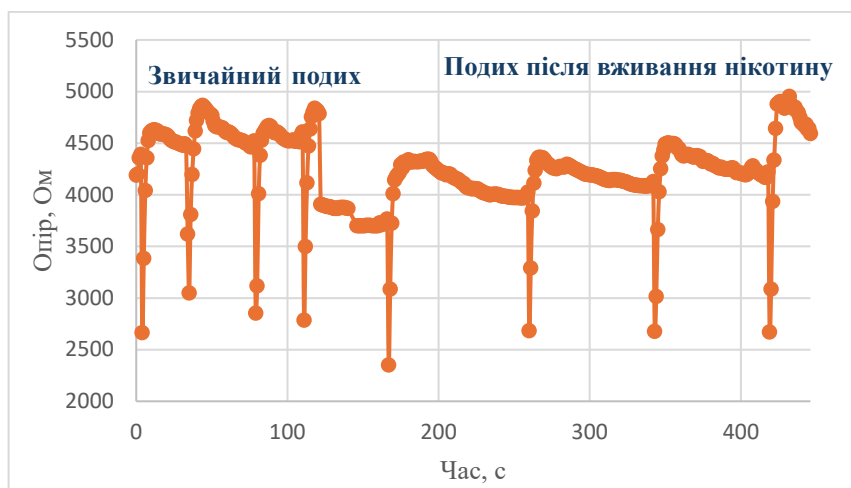


Рисунок 3.38 – Динамічна крива відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1), під час звичайного подиху та подиху після вживання нікотину

Таблиця 3.33 – Зміна відгуку кислотного-модифікованого сенсора з додаванням ВНТ (КДБ-1, К, В-1)

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{сеп.}}{R_2}$
Подих	1,6	1,4	1,6	1,6	1,55
Нікотин	1,6	1,5	1,5	1,6	1,55

З рис.3.38 видно, що даний сенсор не дає приріст відгуку в результаті подиху після нікотину: відносна зміна відгуку становить 0%. Тому даний прилад відноситься до нечутливої групи сенсорів для аналізу подиху після

вживання нікотину. Величина чутливості до подиху людини також є низькою, а саме: зміна опору сенсора під час циклу адсорбції-десорбції подиху становить 1,55 рази. Якщо порівняти структурно модифіковані сенсори без хімічної модифікації, то лужно-модифікований сенсор має вищу селективність (5,7%), аніж кислотно-модифікований (4%). Проте їх селективність є досить низькою. Після додавання фулерену селективність обох сенсорів підвищується (кислотно-модифікований 7%, лужно-модифікований 10%), у цьому випадку лужно-модифікований сенсор демонструє хорошу селективність, яка значно краща за селективність кислотно-модифікованого сенсора. Графен в обох випадках показує погану селективність (кислотно-модифікований 5%, лужно-модифікований 3,8%). Сенсори з додаванням ВНТ знову демонструють найгіршу селективність, у випадку кислотно-модифікованого сенсора зміна сигналу не відбувається зовсім, проте лужно-модифікований сенсор, модифікований ВНТ, демонструє 4%, що теж є низьким значенням.

3.4 Аналіз селективності, швидкодії та стабільності сенсорів подиху

3.4.1. Вплив структурної та хімічної модифікації на селективність сенсорів подиху. Для розпізнавання конкретного ЛОС в подиху людини серед інших досліджуваних в роботі, було встановлено селективність приладів. Селективність оцінювалась шляхом порівняння чутливості сенсорів до різних речовин. Зразок вважається селективним, якщо він дає більший відгук на одну речовину, аніж на всі інші з переліку. Сенсор з лужно-модифікованою поверхнею з додаванням графену є високоселективним до кави у подиху, сенсор з кислотно-модифікованою поверхнею – до часнику, сенсор з кислотно-модифікованою поверхнею з додаванням фулеренів – до анчоусів та нікотину. Слід зауважити, що сенсор з лужно-модифікованою поверхнею з додаванням фулеренів є високочутливим до всіх видів продуктів, які досліджувались в роботі, тобто він є чутливим, але не є селективним. Такий сенсор доцільно

використовувати не для аналізу хімічного стану подиху, а для аналізу механічних характеристик подиху.

3.4.2. Вплив структурної та хімічної модифікації на швидкодію сенсорів подиху. Як бачимо на рис.3.39 та з табл.3.34, сенсор на основі КНН без будь-яких модифікацій, має низьку чутливість 1,3, дуже повільну швидкодію— близько 77 с, а також невеликий дрейф початкової точки, тому даний масив КНН не підходить для використання сенсора подиху. Для зменшення часу відгуку та відновлення було здійснено структурну модифікацію поверхні.

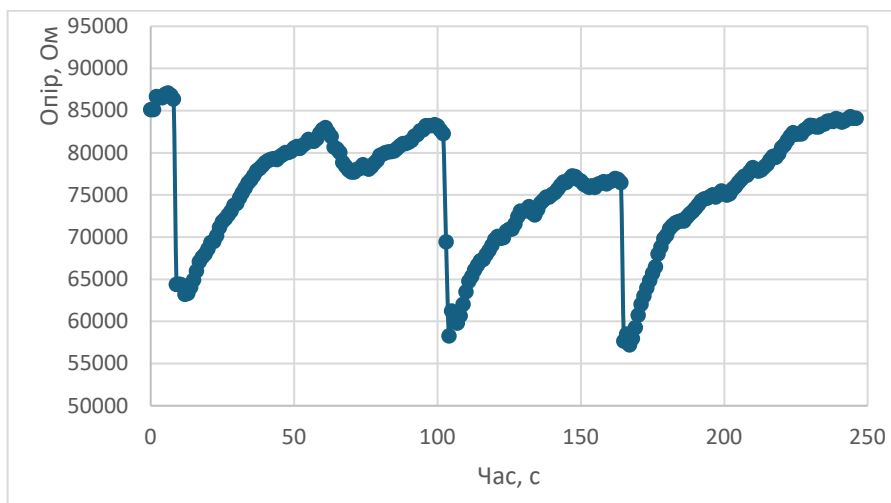


Рисунок 3.39 — Динамічна крива відгуку та відновлення сенсора без структурної та хімічної модифікації після звичайного подиху

Таблиця 3.34 — Зміна відгуку сенсора без структурної та хімічної модифікації

	$\frac{R_1'}{R_2}$	$\frac{R_1''}{R_2}$	$\frac{R_1'''}{R_2}$	$\frac{R_1''''}{R_2}$	$\frac{R_1^{\text{сер.}}}{R_2}$
Подих	1,3	1,4	1,3	-	1,3

На основі даних з таблиці 3.34 проведено порівняльний аналіз часу відгуку та відновлення сенсорів, виготовлених на основі масиву кремнієвих нанониток із різними модифікаціями. Найшвидший час відгуку у всіх випадках продемонстрував лужно-модифікований сенсор без хімічної модифікації — середнє значення становить лише 1,25 с. Цей результат залишився незмінним

і після додавання фулерену або графену, проте при додаванні вуглецевих нанотрубок (ВНТ) середній час відгуку дещо зріс до 2,25 с, що свідчить про погіршення ВНТ на адсорбцію сенсора з цільовим аналітом.

Таблиця 3.35 – Порівняльна таблиця часу відгуку та відновлення сенсорів подиху з різною модифікацією

	$t_{\Delta 1}$	$t_{\Delta 2}$	$t_{\Delta 3}$	$t_{\Delta 4}$	$t_{\Delta \text{сер.}}$
	Лужно-модифікований сенсор без хімічної модифікації				
Час відгуку, с	1	1	1	2	1,25
Час відновлення, с	25	30	27	15	24,25
	Лужно-модифікований сенсор з додаванням фулерену				
Час відгуку, с	3	1	3	3	1,25
Час відновлення, с	14	9	9	7	9,75
	Лужно-модифікований сенсор з додаванням графену				
Час відгуку, с	1	1	2	2	1,5
Час відновлення, с	22	21	24	17	21
	Лужно-модифікований сенсор з додаванням ВНТ				
Час відгуку, с	3	1	3	3	2,25
Час відновлення, с	47	87	89	57	70
	Кислотно-модифікований сенсор без хімічної модифікації				
Час відгуку, с	1	1	1	2	1,25
Час відновлення, с	27	14	22	26	22,25
	Кислотно-модифікований сенсор з додаванням фулерену				
Час відгуку, с	4	3	3	1	2,75
Час відновлення, с	68	52	74	43	59,2
	Кислотно-модифікований сенсор з додаванням графену				
Час відгуку, с	1	1	2	1	1,25
Час відновлення, с	47	32	29	21	32,25
	Кислотно-модифікований сенсор з додаванням ВНТ				
Час відгуку, с	1	1	1	1	1
Час відновлення, с	11	13	13	17	13,75

Щодо часу відновлення, найбільш швидко до початкового стану повертався знову ж таки, лужний сенсор без хімічної модифікації (24 с), а також сенсор з додаванням фулерену (20 с). Водночас значне збільшення часу

відновлення спостерігалось для сенсора з додаванням ВНТ (70 с), що є найбільшим серед усіх лужно-модифікованих сенсорів. Подібну динаміку демонстрували й кислотно-модифіковані зразки: найшвидше реагував сенсор з графеном ($t_{\text{Дсер.}} = 1,5$ с) та із ВНТ – час відгуку становив 1 с. Відновлення ж для кислотно-модифікованих сенсорів з фулереном тривало найдовше — 59 с, у той час як з графеном — 32 с. Таким чином, можна стверджувати, що як лужна, так і кислотна модифікація без хімічних домішок забезпечує найшвидшу реакцію та відновлення сенсорів, тоді як введення ВНТ значно уповільнює процес відновлення, можливо через складнішу десорбцію молекул з поверхні. У свою чергу, фулерени та графен виявилися більш збалансованими добавками, що покращують чутливість без критичного зниження динамічних характеристик.

В роботі також було встановлення вплив дози модифікатора на поверхні сенсора: чим більше модифікатора на поверхні, тим менша швидкодія.

3.4.3. Вплив структурної та хімічної модифікації на стабільність сенсорів подиху. Стабільність сенсорів подиху оцінювалась по наявності дрейфу нульової точки (номінального опору сенсора, з якого починаються виміри) на рис.3.8-3.38. Структурна модифікація кислотним травником, забезпечує сенсорам вищу стабільність, аніж обробка в лужному травнику. На лужно-модифікованих поверхнях хімічна модифікація покращує стабільність сенсорів, в той час як на кислотно-модифікованих поверхнях – погіршує.

ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було здійснено літературний огляд, в якому порівнюються сучасні газові сенсори різної конструкції, а також їх принцип роботи та характеристики. Крім того, було розглянуто принцип дії та характеристики сенсорів подиху, а також основні вимоги до їх параметрів.

В експериментальній частині було досліджено вплив різних видів структурної та хімічної модифікації поверхні сенсорів подиху на їх чутливість, селективність, швидкодію та стабільність для аналізу подиху людини, яка вживала каву, часник, анчоуси, нікотин, льодяник з евкаліптом, жувальну гумку, зубну пасту. Було встановлено, що для селективної та високочутливої реєстрації вмісту парів кави у подиху людини, поверхню сенсора потрібно модифікувати графеном та лужним або кислотним травленням, вмісту нікотину та анчоусів – фулеренами та лужним або кислотним травленням, часнику – тільки кислотне травлення. При цьому було досягнуто відносної чутливості сенсорів до парів кави на рівні 23%, анчоусів та нікотину 10-11%, часнику 8-12%. З точки зору швидкодії та стабільності, під час виготовлення сенсорів краще застосовувати лише кислотну модифікацію або лужну модифікацію у поєднанні з хімічними модифікаторами, яка забезпечує час відгуку 1-3 с та час відновлення 10-25 с, що є прийнятним для використання в сенсорах подиху.

Отримані в даній роботі сенсори можуть бути використані в медицині для аналізу хімічного складу подиху людини з метою виявлення певних захворювань.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Олексенко Л. П. Фізико-хімічні методи визначення питомої поверхні твердих тіл / Олексенко Л. П., Максимович Н. П., Матушко І. П., Федоренко Г. — В. Київський університет. — Київ : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2019. — 143 с.
2. Yamazoe, N. Fundamentals of semiconductor gas sensors / N. Yamazoe, K. Shimano // Woodhead Publishing. — 2013. — P. 3-34
3. Коваль В. М. Фізичні основи сенсорики: Конспект лекцій [Електронний ресурс] / В. М. Коваль. — Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. — 130 с.
4. Nikolic, M. V. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application / M. V. Nikolic, V. Milovanovic, Z. Z. Vasiljevic, Z. Stamenkovic // Sensors. — 2020. — Vol. 20, №22. — P. 6694:1–30.
5. Горват А. А. Фізичні основи сенсорики: Навчальний посібник / Горват А. А., Височанський Ю. М. — Ужгородський національний університет. — Ужгород: УжНУ, 2007. — 120 с.
6. Arafat, M. M. Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review / Arafat, M. M., Dinan, B., Akbar, S. A., Haseeb, A. S. M. A. // Sensors. — 2012. — Vol. 12, №6. — P. 7207–7258..
7. Li, C. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Based on NiO/MnO₂@NiO Nanosheets to Detect Allyl Mercaptan Gas Released by Humans under Psychological Stress / Li, C., Choi, P. G., Masuda, Y. // Advanced Science. — 2022. — P. 1–14.
8. Борисов О. В. Твердотільна електроніка : підручник / О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. — Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. — 484 с.
9. Luther B. P. High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaN / B. P. Luther, S. D. Wolter, S. E. Mohny // Sensors and Actuators B. — 1999. — Vol. 56. — P. 164–168. — DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00174-4.

10. Das S. Simplified gas sensor model based on AlGaIn/GaN heterostructure Schottky diode / S. Das, S. Majumdar, R. Kumar, A. Chakraborty // AIP Conference Proceedings. – 2015. – DOI: 10.1063/1.4929172.
11. Ali M. Pt/GaN Schottky diodes for hydrogen gas sensors / M. Ali, V. Cimalla, V. Lebedev [Та іН.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 113. – P. 797–804. – DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.019.
12. Jang S. Hydrogen sensing performance of ZnO Schottky diodes in humid ambient conditions with PMMA membrane layer / S. Jang, S. Jung, K. H. Baik // Sensors. – 2020. – Vol. 20, Issue 3. – Article 835. – DOI: 10.3390/s20030835.
13. Le Thi Trong Tuyen. Highly sensitive NO_x gas sensor based on a Au/n-Si Schottky diode / Le Thi Trong Tuyen, D. X. Vinh et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – Vol. 81. – P. 202–206. – doi10.1016/S0925-4005(02)00029-1.
14. Kumar A. Palladium-based trench gate MOSFET for highly sensitive hydrogen gas sensor / A. Kumar // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 120. – Article 105274. – DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105274.
15. <https://www.techbriefs.com/component/content/article/29878-lew16544#:~:text=The%20simplest%20Schottky,the%20amount%20of%20the%20gas>
16. Shin H. Optimization of co-sputtered zinc indium tin oxide-based MOSFET-type sensor for effective NO₂ gas detection / H. Shin, J. Park, D. Kim [Та іН.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 319. – Article 128295. – DOI: 10.1016/j.snb.2020.128295.
17. Kim B.-J. Gas sensing characteristics of low-powered dual MOSFET hydrogen sensors / B.-J. Kim, J.-H. Yoon, J.-S. Kim // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 142. – P. 594–599. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.08.001.
18. Pleil J. D. The physics of human breathing: flow, timing, volume, and pressure parameters for normal, on-demand, and ventilator respiration / J. D. Pleil, M. A. Geer Wallace, M. D. Davis, C. M. Matty // Journal of Breath Research. – 2022. – Vol. 15, Issue 4. – DOI: 10.1088/1752-7163/ac2589.

19. Catalão Moura P. Breath volatile organic compounds (VOCs) as biomarkers for the diagnosis of pathological conditions: A review / P. Catalão Moura, M. Raposo, V. Vassilenko // *Biomedical Journal*. – 2023. – Vol. 46. – Article 100623. – DOI: 10.1016/j.bj.2023.100623.
20. Saasa V. Sensing technologies for detection of acetone in human breath for diabetes diagnosis and monitoring / V. Saasa, T. Malwela, M. Beukes, M. Mokgotho, C.-P. Liu, B. Mwakikunga // *Diagnostics*. – 2018. – Vol. 8. – Article 12. – DOI: 10.3390/diagnostics8020012.
21. Galassetti P. R. Breath ethanol and acetone as indicators of serum glucose levels: an initial report / P. R. Galassetti, B. Novak, D. Nemet [та ін.] // *Diabetes Technology & Therapeutics*. – 2005. – Vol. 7, Issue 1. – P. 115–123.
22. Alkhouri N. Isoprene in the exhaled breath is a novel biomarker for advanced fibrosis in patients with chronic liver disease: A pilot study / N. Alkhouri, T. Singh, E. Alsabbagh [та ін.] // *Clinical and Translational Gastroenterology*. – 2015. – Vol. 6. – Article e112. – DOI: 10.1038/ctg.2015.40.
23. Sukul P. Deficiency and absence of endogenous isoprene in adults disqualified its putative origin / P. Sukul, A. Richter, J. K. Schubert, W. Miekisch // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7. – Article e05922. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e05922.
24. Sukul P. Origin of breath isoprene in humans is revealed via multi-omic investigations / P. Sukul, A. Richter, C. Junghanss et al // *Communications Biology*. – 2023. – Vol. 6. – Article 999. – DOI: 10.1038/s42003-023-05384-y.
25. Bajtarevic A. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath / A. Bajtarevic, C. Ager, M. Pienz [та ін.] // *BMC Cancer*. – 2009. – Vol. 9. – Article 348. – DOI: 10.1186/1471-2407-9-348.
26. Obermeier J. Exhaled volatile substances mirror clinical conditions in pediatric chronic kidney disease / J. Obermeier, P. Trefz, J. Happ, J. K. Schubert, H. Staude, D.-C. Fischer, W. Miekisch // *PLOS ONE*. – 2017. – Vol. 12, No. 6. – e0178745. –
- 27. Peel A. M. Volatile organic compounds associated with diagnosis and disease characteristics in asthma – A systematic review / A. M. Peel, M. Wilkinson, A. Sinha,**

- Y. K. Loke, S. J. Fowler, A. M. Wilson // *Respiratory Medicine*. – 2020. – Vol. 169. – Article 105984. – DOI: [10.1016/j.rmed.2020.105984](https://doi.org/10.1016/j.rmed.2020.105984).
28. Olopade C. O. Exhaled pentane levels in acute asthma / C. O. Olopade, M. Zakkar, W. I. Swedler, I. Rubinstein // *Chest*. – 1997. – Vol. 111. – P. 862–865. – DOI: 10.1378/chest.111.4.862.
29. Rocco G. Breathprinting and early diagnosis of lung cancer / G. Rocco, G. Pennazza, M. Santonico, F. Longo, R. Rocco, P. Crucitti, R. A. Incalzi // *Journal of Thoracic Oncology*. – 2018. – Vol. 13, No. 7. – P. 883–894. – DOI: 10.1016/j.jtho.2018.02.026.
30. Dent A. G. Exhaled breath analysis for lung cancer / A. G. Dent, T. G. Sutedja, P. V. Zimmerman // *Journal of Thoracic Disease*. – 2013. – Vol. 5, Suppl. 5. – P. S540–S550. – DOI: 10.3978/j.issn.2072-1439.2013.08.44.
31. <https://aiche.confex.com/aiche/2021/meetingapp.cgi/Paper/632744#:~:text=Detection%20of%20the%20Tuberculosis%20Volatile,the%20breath%20of%20healthy>
32. Romani A. Utility of SIFT-MS to evaluate volatile organic compounds in nephropathic patients' breath / A. Romani, G. Marrone, R. Celotto et.al. // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – Article 10413. – DOI: 10.1038/s41598-022-14152-7.
33. Epping R. On-site detection of volatile organic compounds (VOCs) / R. Epping, M. Koch // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – Article 1598. – DOI: 10.3390/molecules28041598.
34. Pathak A. K. Recent advances in sensing materials targeting clinical volatile organic compound (VOC) biomarkers: A review / A. K. Pathak, K. Swargiary, N. Kongsawang, P. Jitpratak, et.al. // *Biosensors*. – 2023. – Vol. 13. – Article 114. – DOI: 10.3390/bios13010114.
35. Sadeghi P. A comprehensive review of biomarker sensors for a breathalyzer platform / P. Sadeghi, R. Alshawabkeh, A. Rui, N. X. Sun // *Sensors*. – 2024. – Vol. 24. – Article 7263. – DOI: 10.3390/s24227263.
36. Fan X. Exhaled VOC detection in lung cancer screening: a comprehensive meta-analysis / X. Fan, R. Zhong, H. Liang, Q. Zhong, H. Huang, J. He, Y. Chen, Z. Wang,

S. Xie, Y. Jiang, Y. Lin, S. Chen, W. Liang, J. He // BMC Cancer. – 2024. – Vol. 24. – Article 775. – DOI: 10.1186/s12885-024-12537-7.

37. Nguyen Hong Hanh. A comparative study on the VOCs gas sensing properties of Zn₂SnO₄ nanoparticles, hollow cubes, and hollow octahedra towards exhaled breath analysis / N. H. Hanh, T. M. Ngoc et.al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – Vol. 343. – Article 130147. – DOI: 10.1016/j.snb.2021.130147.

38. Tangerman A. A new sensitive assay for measuring volatile sulphur compounds in human breath by Tenax trapping and gas chromatography and its application in liver cirrhosis / A. Tangerman, M. T. Meuwese-Arends, J. H. M. van Tongeren // Clinica Chimica Acta. – 1983. – Vol. 130. – P. 103–110.

39. <https://www.healio.com/news/hematology-oncology/20220907/electronic-noses-show-high-accuracy-for-cancer-detection>

39. <https://www.healio.com/news/hematology-oncology/20220907/electronic-noses-show-high-accuracy-for-cancer-detection>

40. Saeidi T. Breath analysis for diagnosis of pulmonary tuberculosis using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry / T. Saeidi, Z. Zainal, N. A. Zain, K. H. Kamarudin, Z. Ismail, A. Talib, M. H. Ali // Biosensors and Bioelectronics. – 2018. – Vol. 102. – P. 17–23. – DOI: 10.1016/j.bios.2017.11.062.

41. Bajtarevic A. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath / A. Bajtarevic, C. Ager, M. Pienz, et.al // BMC Cancer. – 2009. – Vol. 9. – Article 348. – DOI: 10.1186/1471-2407-9-348.

42. Righettoni M. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors / M. Righettoni, A. Amann, S. E. Pratsinis // Materials Today. – 2015. – Vol. 18, No. 3. – P. 163–171. – DOI: 10.1016/j.mattod.2014.08.017.

43. Ya. Linevych, V. Koval, et.al. “Application of silicon nanowires in sensors of temperature, light and humidity”/ Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 184, 2024, 108773 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108773>.

44. Ya. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, et.al., Carbon Surface Modification of Silicon Nanowires for Sensing Application // Sensors and Actuators A: Physical, 2025, 116534, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.116534>.